N° 61 UNIVERSITÉ DE NANCY 1919-1920

L'INDUSTRIE DU BROME

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UNE

NOUVELLE MÉTHODE INDUSTRIELLE DE PRÉPARATION DU BROME PAR TRAITEMENT DIRECT DE L'EAU DES MERS OU DES EAUX MINÉRALES DE FAIBLE CONCENTRATION EN BROMURE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE

PAR

GEORGES CHAMAGNE

PHARMACIEN DE Ire CLASSE
LAURÉAT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Né à Luxeuil-les-Bains (Haute-Saône) le 5 novembre 1876

SOUTENUE LE 17 JUILLET 1920 DEVANT LE JURY D'EXAMEN

EXAMINATEURS DE LA THÈSE : MM. FAVREL. . . . *Président.*
GRÉLOT. . . . *Juges.*
PASTUREAU . *Juges.*

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT
NANCY-PARIS-STRASBOURG
1920

N° 61 UNIVERSITÉ DE NANCY 1919-1920

L'INDUSTRIE DU BROME

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UNE

NOUVELLE MÉTHODE INDUSTRIELLE DE PRÉPARATION DU BROME PAR TRAITEMENT DIRECT DE L'EAU DES MERS OU DES EAUX MINÉRALES DE FAIBLE CONCENTRATION EN BROMURE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PAR

GEORGES CHAMAGNE

PHARMACIEN DE Ire CLASSE
LAURÉAT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Né à Luxeuil-les-Bains (Haute-Saône) le 5 novembre 1876

SOUTENUE LE 17 JUILLET 1920 DEVANT LE JURY D'EXAMEN

EXAMINATEURS DE LA THÈSE : MM. FAVREL. . . . *Président.*
GRÉLOT. . . . *Juges.*
PASTUREAU . *Juges.*

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT
NANCY-PARIS-STRASBOURG
1920

Doyen : M. BRUNTZ ✠, I ✡, ⚷.
Assesseur : M. FAVREL ✻, I ✡.

Professeurs :

MM. FAVREL ✻, I✡	Chimie organique.
GRÉLOT ✻, I✡	Pharmacie galénique.
BRUNTZ ✠, I✡, ⚷	Matière médicale.
DOURIS ✡, ✻	Analyse chimique et Toxicologie.
HOLLANDE ✡	Histoire naturelle (Zoologie).

Chargés de cours magistraux :

MM. PASTUREAU ✻	Pharmacie chimique.
SEYOT ✠, I✡	Histoire naturelle (Botanique).

Agrégé libre :

M. GIRARDET I✡	Chimie et Toxicologie.

Chargés de cours complémentaires :

MM. FAVREL ✻, I✡	Chimie minérale et Minéralogie.
PILLOT I✡	Physique.
DOURIS ✡, ✻	Chimie biologique.
GRÉLOT ✻, I✡	Hydrologie et Géologie.
LASSEUR ✡, ⚷	Bactériologie.
VERNIER ✡	Hygiène.
N...	Législation.

Chefs de travaux :

MM. CORDEBARD ⚷	Chimie, Analyse chimique et Toxicologie.
SEYOT ✠, I✡, chargé des travaux.	Micrographie.
GILLOT ✡	Pharmacie.
VERNIER ✡	Microbiologie et Parasitologie.
PILLOT I✡, chargé des travaux	Physique.

Secrétariat :

MM. BERTRAND I✡	Secrétaire.
TRIBOLET	Commis.
F. LAMBERT DES CILLEULS ✻, ⚷, I✡.	Secrétaire honoraire.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les improuver.

A MONSIEUR

L'INTENDANT GÉNÉRAL ADRIAN

COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage respectueux.

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE

A MONSIEUR LE DOYEN

A MESSIEURS LES PROFESSEURS

DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

Respectueux hommage.

MEIS ET AMICIS

AVANT-PROPOS

La soutenance de cette thèse, qui devait avoir lieu devant le jury d'examen de la Faculté de Pharmacie de Nancy dans les premiers jours de l'année 1918, a été suspendue pour des raisons de Défense nationale, et reportée à une date indéterminée par décision du Ministre de l'Armement et des Fabrications de guerre.

G. C.

HISTORIQUE

C'est en 1826 que le chimiste français, BALARD, isola le Brome des lessives de cendres de varech et des eaux mères des marais salants, au cours de recherches sur l'iode, découvert par COURTOIS quelques années auparavant.

CUVIER, alors secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, s'exprime ainsi dans son rapport au sujet de cette importante découverte :

« M. BALARD, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier, en traitant par le chlore la lessive des cendres de fucus, et l'eau mère des salines, et en y ajoutant de la solution d'amidon, comme on le fait pour reconnaître l'iode, s'aperçut qu'outre la matière bleue, produite par l'union de l'iode et de la solution d'amidon, il se montrait une matière d'odeur vive et d'un jaune orangé, d'autant plus intense que le liquide qu'il observait était plus concentré. En versant sur le mélange de l'acide sulfurique étendu d'eau, enfin en recueillant encore les vapeurs qui se dégagent, ses propriétés semblent annoncer un principe particulier. On peut obtenir séparément cette matière, soit en distillant l'eau mère après action du chlore, et en condensant par le froid les vapeurs rutilantes qu'il fournit, soit par un procédé plus compliqué mais plus productif, en l'enlevant à l'eau par l'éther, à l'éther par la potasse, et en mêlant cette potasse avec du bioxyde de manganèse. En masse, elle paraît d'un rouge foncé. Sa liquidité se conserve jusqu'à 18° au-dessous de zéro, elle est très volatile

et bout à 47°, son odeur ressemble beaucoup à celle du chlore.

« L'auteur lui a donné le nom de *Brome*, tiré de *Bromos*, mauvaise odeur. »

Tout d'abord, Balard l'avait surnommé *Muride*, de *Muria*, saumure.

« Ce nom, disait-il, me paraissait éminemment propre à caractériser son origine, et à représenter la principale circonstance de son Histoire naturelle, qui se lie à sa découverte; il est euphonique et se prête à merveille à la formation des dénominations composées que nécessitent ses combinaisons. »

Ce n'est que sur les instances réitérées de Gay-Lussac que Balard consentit à adopter le mot *Brome*.

En Allemagne, Joss et Liebig l'avaient entrevu quelque temps auparavant, sans toutefois l'identifier. On rapporte à ce sujet l'anecdote suivante :

Liebig reçut un jour d'une saline de l'Allemagne, un flacon renfermant un liquide lourd, rouge brun, dégageant à l'air des vapeurs suffocantes, qu'il prit pour du chlorure d'iode.

Ce n'est que plus tard, en apprenant la découverte de Balard, qu'il eut l'idée de se reporter à son échantillon et qu'il reconnut sa méprise. Il plaça alors le flacon dans une armoire spéciale de son laboratoire appelée par lui « armoire des erreurs », qu'il ne manquait jamais de montrer à ses nombreux visiteurs, en insistant sur ce fait qu'il suffit d'une minute d'inattention pour perdre le bénéfice d'une importante découverte.

La production du Brome prit rapidement une assez grande extension en France, où on le retirait des eaux mères des salines du Midi, et des lessives des cendres de varech, après l'extraction de l'iode dans les usines de Bretagne. On en retira même à cette époque des eaux de la mer Morte, à la suite de l'expédition scientifique d'un officier de la marine américaine, le lieutenant Lynch. Le 18 avril 1847, cet officier pénétra dans la mer Morte par le Jourdain, à bord d'une petite embarcation, et la parcourut entièrement, malgré les multiples dangers que présentait une semblable entreprise. Dans un échantillon

d'eau rapporté par LYNCH, BOUSSINGAULT trouva une proportion de Brome correspondant à une teneur de 3 ou 4 kilos par mètre cube.

A la même époque, d'abondantes sources de Brome furent découvertes et exploitées avec succès en Amérique, en Pensylvanie, en Virginie et dans l'Ohio; cette industrie se localisa plus tard dans le district de Michigan.

En Allemagne, le Brome fut tout d'abord obtenu comme sous-produit aux usines de Kreuznach, Mensalwerck, près de Minden et de Schönbeck. Les salines de Theodorshall sont particulièrement riches en Brome, elles en renferment plus de 900 grammes par mètre cube. Cependant, cette industrie resta stationnaire, jusqu'au jour où REICHARDT signala la présence de ce métalloïde dans les sels de potasse de Stassfurt. Cette réserve inépuisable de Brome a été mise en valeur pour la première fois par le Dr FRANCK, en 1865, et depuis cette époque, l'industrie du Brome prit un tel développement en Allemagne, que la production, qui était de 750 kilos la première année, passa à 20 tonnes en 1870, puis à 600 tonnes en 1900. La production actuelle dépasse *1.000* tonnes, alors que la production américaine, après avoir atteint le chiffre de 550 tonnes en 1904, n'était plus que 300 tonnes en 1914.

Avant la guerre, l'industrie des matières colorantes synthétiques consommait annuellement des quantités considérables de Brome, sous forme de bromure d'éthyle, de méthyle, d'amyle et d'éther bromo-acétique, aussi peut-on dire que le développement de l'industrie du Brome en Allemagne est un indice certain des immenses progrès réalisés par nos ennemis dans l'industrie des matières colorantes.

Après l'année 1870, l'industrie du sel prit en Amérique une telle extension qu'il en résulta une surproduction de Brome. Le Brome américain avait supplanté le Brome allemand sur le marché anglais. Son prix était tombé de 3 mk 60 à 1 mk 60.

Cependant jusqu'en 1904, la concurrence ne se fit pas trop sentir sur les marchés d'Europe, et ce n'est que lorsque le Brome américain, passant par Londres, menaça de supplanter partout la production allemande, qu'une

lutte commerciale très vive s'engagea entre les onze usines de la « Bromkonvention von Stassfurt Leopoldshall » et l' « Associated American Producers ». Cette lutte se termina par une entente entre les deux groupements de producteurs.

Quelques années plus tard, en 1909, à la suite de nouvelles difficultés créées par la concurrence américaine aux producteurs allemands, sur les marchés d'Europe, la lutte reprit plus âpre, le cours du Brome tomba à 0 mk 70, le plus bas qu'il ait jamais atteint. La lutte se termina cette fois par la fusion des deux groupements. Le prix du Brome fut alors fixé à 1 mk 60.

Cette association internationale, dirigée par un conseil de dix-huit membres, réglait la production et la vente du Brome dans le monde. L'Allemagne s'était tout spécialement réservé les marchés anglais et français.

Cette puissante organisation commerciale a été dissoute dès le début des hostilités.

En France, l'industrie du Brome n'avait pas survécu au coup que lui avait porté la découverte des gisements bromifères de Stassfurt. Depuis de longues années, nous recevions exclusivement de l'Allemagne ce produit chimique, aussi dès l'année 1915 dûmes-nous demander aux usines américaines le Brome qui nous manquait totalement. Mais, en raison des besoins toujours plus grands et aussi de l'incertitude et de l'irrégularité des envois d'Amérique, la création d'usines pour la préparation du Brome ne tarda pas à s'imposer chez nous et chez nos alliés.

Une proposition de loi déposée à la Chambre le 5 août 1915 par M. Viollette, député, en vue de la création d'une usine d'État pour la récupération du Brome des cendres de plantes marines, ne fut pas prise en considération. Cette proposition, basée sur une documentation erronée, dénotait d'ailleurs, chez son auteur, une ignorance complète de la question.

Pour cette fabrication, nous ne pouvions disposer, comme source de Brome, que des premières eaux mères de la fabrication du sel, aux salines du Midi, de nombreuses sources minérales plus ou moins bromurées, et de l'eau des mers, elle-même, cette réserve inépuisable de Brome.

C'est le résultat de mes travaux, entrepris au cours des années 1915 et 1916, dans le but d'isoler pratiquement et directement le Brome de l'eau des mers, que je me propose de développer dans cette thèse, heureux si, plus tard, elle a pu servir de base, pour des recherches plus complètes dans la même voie, aux chimistes et industriels que la question intéresse.

Ce travail comportera deux chapitres : dans le premier, je me propose de décrire les méthodes chimiques et électrolytiques, des plus anciennes aux plus récentes, employées dans les usines allemandes de Stassfurt. J'indiquerai ensuite les différents procédés de raffinage du Brome brut, la fabrication du bromure de fer qui est la base de la préparation des bromures de potassium et de sodium, et qui constitue, à elle seule en Allemagne, une importante industrie. J'indiquerai ensuite les différentes méthodes d'analyses et de contrôle industriels les plus couramment utilisées.

Des renseignements précis sur les emplois du Brome dans la grande industrie, et des données d'ordre commercial concernant la vente du Brome en Allemagne, termineront ce chapitre.

Dans le second chapitre, après une revue sommaire des différents gisements bromifères du sous-sol de la France, je décrirai la méthode que j'ai imaginée et mise au point pour la récupération du Brome de l'eau des mers et, en général, des eaux minérales faiblement bromurées, puis, un procédé pour la préparation électrolytique de l'hypochlorite de soude, utilisé comme source de chlore, pour déplacer le Brome dans cette nouvelle méthode d'extraction.

Je donnerai ensuite, sous forme de tableaux synthétiques, les résultats d'une série d'expériences type, faites sur plusieurs milliers de mètres cubes d'eau de mer.

Je terminerai ce chapitre par une étude comparative des prix de revient du Brome récupéré :

1° De l'eau de mer;

2° Des premières eaux mères de cristallisation du sel;

3° Des eaux mères résiduaires de cristallisation du chlorure de potassium.

CHAPITRE I

INDUSTRIE DU BROME

I — MÉTHODES CHIMIQUES

Le Brome existe dans l'eau des mers, à l'état de bromure de magnésium.

L'eau de la mer Morte (poids spécifique 1.156 à 17° C.) contient, pour 100 grammes :

Chlorure de potassium	1gr 36
— de sodium	8 79
— de calcium	2 38
— de magnésium	8 99
Bromure de magnésium	0 37
Sulfate de chaux	0 14

D'après Regnault, l'eau des océans a la composition suivante :

Chlorure de potassium	1gr 98
— de sodium	76 49
— de magnésium	10 20
Sulfate de magnésie	6 51
— de chaux	3 97
Carbonate de chaux	0 08
Bromure de magnésium	0 06

Au début, on retirait le Brome des eaux mères des salins du Midi, qui en renferment 600 à 800 grammes par mètre cube, par le procédé suivant dû à Balard :

Les eaux mères des salines, concentrées à 40°, étaient traitées par un courant de chlore, et la solution agitée avec de l'éther qui s'emparait du Brome. L'éther saturé de

Brome était agité à son tour avec de la potasse caustique et la solution de bromate et de bromure évaporée jusqu'à cristallisation.

Les sels chauffés jusqu'à fusion, pour détruire les composés oxygénés du Brome, étaient traités à chaud dans une cornue, par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique. Le Brome déplacé de sa combinaison, passait à la distillation et venait se condenser sous l'eau, dans un récipient soigneusement refroidi.

En Allemagne, la matière première utilisée pour l'extraction du Brome, est constituée par la carnallite.

On ne doit pas considérer ce dernier corps comme formé seulement de : $K\,Cl + Mg\,Cl^2 + 6\,H^2O$, mais comme un mélange isomorphe, dans lequel une partie de la potasse est remplacée par de l'ammonium, du rubidium, du cœsium, et une partie du chlore par du Brome.

La carnallite purifiée renferme de 0gr 25 à 0gr 42 % de Brome et la carnallite brute de 0gr 15 à 0gr 25 %.

Le Dr Boecke, de Kœnigsberg, qui a entrepris l'étude cristallographique de la carnallite, a démontré que la carnallite bromurée ($Mg\,Br^2 + K\,Br + 6\,H^2\,O$) et la carnallite proprement dite, formaient un mélange isomorphe et stable.

Le Brome passe complètement et quantitativement dans les eaux mères provenant de l'extraction du chlorure de potassium de la carnallite.

La composition de ces eaux mères est la suivante :

Chlorure de potassium	1,1 %
— de magnésium	34,7
Sulfate de magnésie	5,1
Bromure de magnésium	0,2 à 0,3
Eau	56,7

Pour en isoler le Brome, on les traite par le chlore. Il se produit alors un échange d'énergie conformément à la formule :

$$Mg\,Br^2 + Cl^2 = Mg\,Cl^2 + 2\,Br.$$

A l'origine, le matériel destiné à la récupération du Brome était à marche périodique.

Méthode de Franck. — Le premier appareil industriel est dû au Dr Franck (fig. 1).

Il se compose d'un vase cubique en grès ou en ardoise de 3 mètres cubes de capacité, dans lequel on introduit une certaine quantité d'eaux mères préalablement réchauffées à 65°, du bioxyde de manganèse et un volume déterminé d'acide sulfurique à 60° Baumé. Ce mélange est porté à l'ébullition par introduction d'un jet de vapeur.

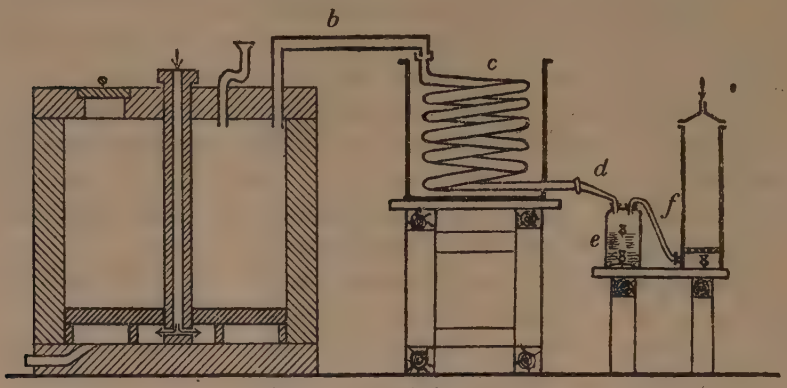

Fig. 1. — Appareil de Franck.

L'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, en présence du chlorure de magnésium des eaux mères, donnent naissance à du chlore qui déplace le Brome de sa combinaison magnésienne.

Aux environs de 100°, un mélange de vapeur d'eau, de Brome et de chlore s'échappe de la cuve par un tuyau *b* qui part du couvercle pour aboutir à un serpentin en argile *c*, refroidi par un courant d'eau. Le Brome condensé s'écoule par l'intermédiaire d'une allonge de verre *d* dans le vase de Wolff *e*.

Le Brome, plus dense, tombe au fond du flacon; à la surface se rassemble un mélange d'eau, de chlore et de Brome appelé « eau acide » (*Wassersauer*). Deux robinets de verre, placés à des hauteurs différentes, permettent de séparer l'eau et le Brome.

Le Brome brut ainsi obtenu est souillé de chlore et doit être raffiné. Quant à l'eau acide, elle est renvoyée à la cuve de distillation avec une nouvelle charge d'eau mère fraîche.

Pendant l'opération, un mélange de Brome et de chlore gazeux, non condensé, s'échappe du flacon de Wolff et se dirige par la canalisation *f* à la partie inférieure d'une petite tour de grès remplie de tournure de fer humide, qui fixe facilement les gaz en donnant une solution de chlorobromure de fer qu'on renvoie à la distillation ou qu'on utilise pour le raffinage du Brome brut.

Cet appareil a un mauvais rendement, on ne récupère qu'un tiers environ du Brome des eaux mères.

Les remplissages et les évacuations fréquentes nécessités par les appareils à marche intermittente entraînent des pertes importantes de chlore, de Brome et de temps. De plus, l'atmosphère de l'usine est rendue dangereuse pour le personnel par les vapeurs de Brome et de chlore qui se dégagent au cours de ces remplissages et évacuations successifs. Pour toutes ces raisons, on s'est efforcé d'y substituer un matériel de fabrication à marche continue, dans lequel le chlore est produit par un générateur annexe. L'appareil dont la description va suivre donne un meilleur rendement, un Brome beaucoup plus pur, et permet une meilleure utilisation du chlore et du temps.

Méthode d'Ascherleben. — L'appareil utilisé dans cette méthode se compose, en principe, d'une tour dans laquelle se fait la réaction du chlore sur les eaux mères et d'une cuve en lave de forme cubique où elles sont portées à l'ébullition par un jet de vapeur.

Pour réduire le plus possible la place occupée par l'appareil, la tour de réaction est placée directement sur la cuve (fig. 2).

Les eaux mères, chauffées à 65°, pénètrent par le haut de la tour en *c*, s'écoulent sur des plateaux de granit perforés, placés les uns au-dessus des autres. L'espace compris entre les plateaux est rempli de boules d'argile creuses. La cuve à bouillir est munie de dalles étagées en chicanes, la lessive descendant de la tour pénètre dans la cuve et arrive au fond, en suivant le chemin en zigzag qui lui est imposé par la disposition même des dalles.

La vapeur pénètre par *f* à la partie supérieure de la cuve et remonte la tour en sens inverse de la lessive.

Le chlore est introduit par une ouverture *i* placée à la partie supérieure de la cuve, le Brome mis en liberté s'échappe par *h* et va se condenser dans un serpentin en argile. Les lessives privées de Brome sont évacuées d'une façon continue par le siphon G.

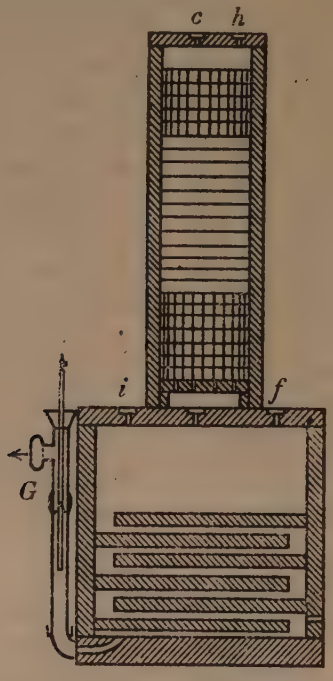

Fig. 2. — Appareil d'Ascherleben.

A l'origine, le chlore était produit dans un générateur indépendant, par l'action du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique sur l'acide chlorhydrique. Aujourd'hui, on emploie le chlore liquéfié que l'on obtient en grande quantité, comme sous-produit de l'électrolyse des chlorures alcalins dans la fabrication de la soude.

Méthode de Neustassfurt. — Dans cette méthode, on emploie le chlore liquéfié.

L'appareil (fig. 3) se compose d'une cuve verticale d'une seule pièce, en lave, fermée par un couvercle en même matière. Le tube servant à l'introduction du chlore est muni d'une pipette graduée. Ce tube, ainsi que le tuyau

d'adduction de vapeur, est pourvu d'une petite soupape de sûreté qui empêche le retour en arrière du chlore et de la vapeur.

A l'aide de cette pipette, on introduit la quantité strictement nécessaire de chlore pour déplacer tout le Brome de la lessive, qu'on entraîne ensuite par un courant de vapeur.

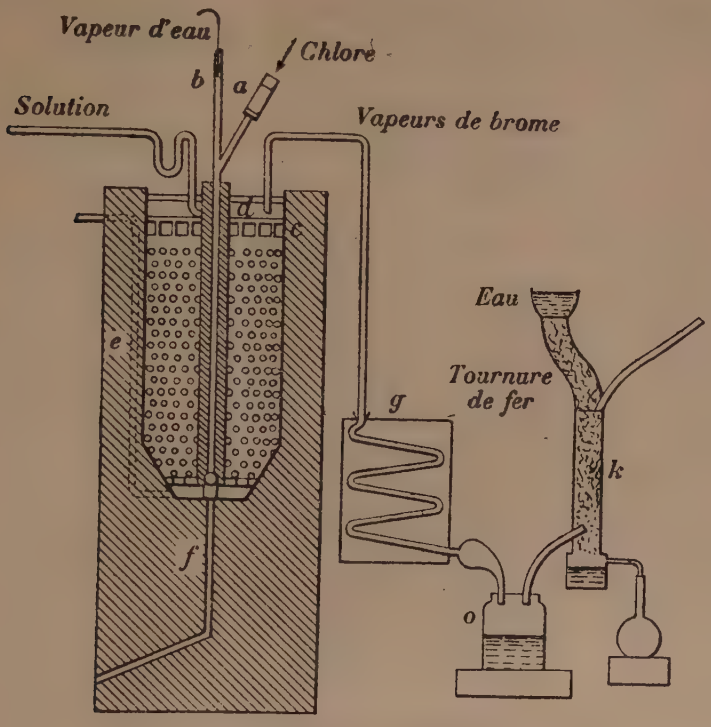

Fig. 3. — Appareil de fabrication du Brome de Neustassfurt.

La cuve est garnie de matériaux de remplissage, comme dans l'appareil précédent. La marche peut en être intermittente ou continue. En marche intermittente, la vidange de la cuve a lieu par la canalisation *f;* en marche continue, l'écoulement de la lessive usée se fait par le siphon *e*. Les vapeurs de Brome viennent se condenser dans le serpentin *g*, et le Brome s'écoule ensuite dans le réservoir *o*. Les vapeurs non condensées sont fixées par la tournure de fer humide contenue dans la colonne *k*.

En raison de l'importance toujours plus grande et des

emplois de plus en plus fréquents du Brome dans les différentes branches de l'industrie chimique, les procédés de fabrication ont été constamment l'objet de nouvelles recherches et de nouveaux perfectionnements.

Parmi les méthodes qui résultent de ces recherches, il convient de citer celles de Wünsche et de Kubierschky.

Méthode de Wünsche-Sauerbrey. — L'appareil de Wünsche se compose de quatre parties (fig. 4) :

La colonne de distillation	A
La colonne de séparation	B
Le condensateur	C
Le condensateur annexe.	D

Ces colonnes, de forme hexagonales, sont constituées par un assemblage de pièces de fonte, elles sont garnies à l'intérieur d'un revêtement de plaques en porcelaine. La capacité de l'appareil peut sembler petite par rapport au volume des lessives qui y sont traitées, cependant, l'ensemble de cet appareil renferme 12.831 boules de remplissage, la surface de contact est donc considérable.

Les lessives fraîches, chauffées au préalable à 65° par leur passage à travers un réchauffeur multitubulaire qui utilise la chaleur des lessives d'évacuation, arrivent à la partie supérieure de la colonne de distillation par l'intermédiaire du robinet *a ;* elles passent d'abord par un appareil régulateur de débit en argile, et se répandent ensuite sur sept rangées de boules de remplissage, composées de 3.549 pièces et renfermées dans les deux tronçons supérieurs de la colonne, dont la partie médiane est laissée libre. Ces boules sont supportées par une sorte de grille en argile. Une grille semblable, placée un peu au-dessus du fond de la colonne, supporte également neuf rangées de boules qui sont au nombre de 4.563.

Le courant de chlore pénètre dans l'espace libre compris entre la grille et le fond, par une canalisation de grès renforcée d'armatures de fer.

Il rencontre la lessive dans sa marche ascensionnelle. Le Brome, déplacé, entre en solution ainsi qu'une certaine quantité de chlore. Cette solution pénètre par le tuyau

de grès F dans la colonne de séparation par sa partie supérieure. Cette colonne est remplie par 13 rangées de boules creuses, à raison de 363 boules par rangée, soit au total 4.719 boules. Elle est formée de deux parties hexagonales en fonte, revêtues intérieurement de plaques de faïence.

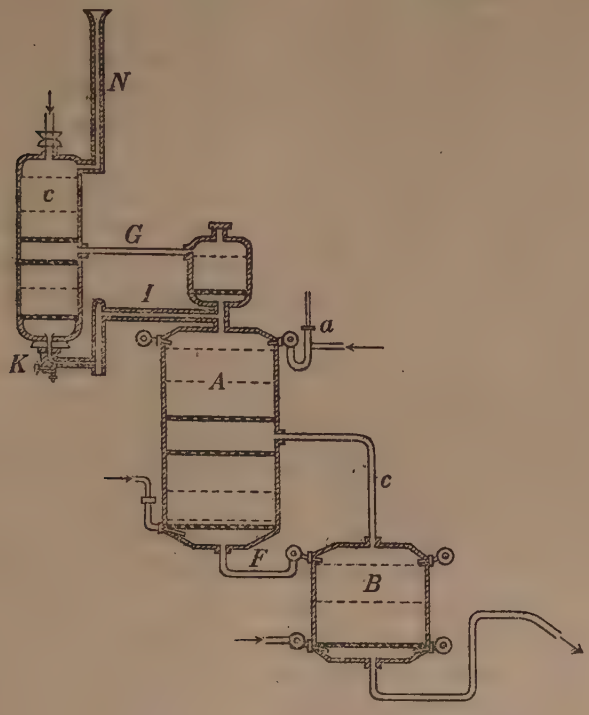

Fig. 4. — Appareil Wünsche-Sauerbrey.

Les boules de remplissage reposent sur une grille d'argile placée au-dessus du fond.

Un jet de vapeur vive pénètre par un tuyau entre le fond et la grille. La lessive est portée à l'ébullition, les vapeurs de Brome et de chlore qui s'échappent avec la vapeur d'eau pénètrent par le tuyau *c* dans la partie médiane libre de la colonne de distillation. Au contact de la lessive chauffée à 65°, la vapeur d'eau se condense, le chlore en excès agit sur une nouvelle quantité de lessive. Le Brome gazeux continue sa marche ascensionnelle et pénètre dans le condensateur annexe.

La lessive privée de Brome s'écoule, au moyen d'un

siphon, de la colonne de séparation à une température de 110° C. Elle pénètre dans le réchauffeur multitubulaire et cède sa chaleur aux nouvelles lessives. Dirigée ensuite dans un bassin rempli de tournure de fer, elle s'y débarrasse des traces d'halogènes qu'elle peut encore contenir, avant d'être envoyée, soit à l'égout, soit aux appareils de récupération du chlorure de magnésium.

Le condensateur annexe est une petite tour hexagonale en fonte, revêtue intérieurement de porcelaine; elle renferme 450 boules de remplissage, réparties en six rangées sur une grille d'argile.

Les vapeurs de Brome sont conduites ensuite au condensateur principal par un tuyau de grès armé *g*, ce tuyau porte un thermomètre qui indique la température des vapeurs de Brome. Cette température est sensiblement de 95° C.

Le condensateur est une tour hexagonale en fonte, revêtue intérieurement de porcelaine. Comme dans la tour de distillation, la partie médiane est vide. Les deux parties supérieures sont garnies de 900 boules de remplissage, réparties sur une grille en 12 rangées. Il en est de même des deux parties inférieures. Le fond et le couvercle sont doublés d'une calotte de terre cuite, et la partie supérieure du condensateur communique avec la cheminée N.

Les vapeurs de Brome, quittant le condensateur annexe, pénètrent par le tuyau *g* dans la partie médiane du condensateur principal. Par la partie supérieure, on fait arriver un courant d'eau qui se répand en pluie fine sur les boules de remplissage, à raison de 8 litres à la minute. Les vapeurs de Brome condensées se rassemblent avec l'eau dans la calotte inférieure. En K se trouve un robinet séparateur à double voie, qui permet de recueillir, d'une part, le Brome liquide et, d'autre part, de renvoyer l'eau bromée dans la colonne de distillation par le tuyau *i*.

Le Brome ainsi obtenu renferme 1,3 à 1,5 % de chlore et doit être raffiné.

L'appareil à raffiner se compose de deux cuves hémisphériques en fonte, garnies d'une matière inattaquable par le Brome; elles sont chauffées dans un bain de chlorure de magnésium dont le point d'ébullition est de 150° C.

On introduit dans chacune des cuves 40 à 50 litres de solution de bromure de fer de poids spécifique 1,6 à 2.

Ces raffineurs sont en communication directe avec le condensateur et travaillent alternativement.

Le Brome, condensé dans un serpentin en argile refroidi, se rend dans un vase séparateur d'eau, et de là, par un tube en forme de S, dans un réservoir d'attente, pendant que l'eau bromée retourne à l'appareil distillatoire.

Cet appareil offre l'avantage de travailler normalement et sans odeur; il ne nécessite qu'un seul homme pour son fonctionnement. De plus, la lessive débromée, s'écoulant de l'appareil à 110° C., sert à réchauffer à 65° les lessives fraîches. On réalise, de ce fait, une grande économie de combustible.

De 150 mètres cubes de lessives, on retire par vingt-quatre heures environ 250 à 270 kilos de Brome; le rendement est donc de 60 à 70 %.

Pour produire 1 kilo de Brome, on introduit dans l'appareil 0kg 600 de chlore, et pour le raffinage de 100 kilos de Brome brut, on utilise de 4 à 5 kilos de bromure de fer.

Le kilogramme de Brome, renfermant 0,1 % de chlore, revient, par ce procédé, à 0 mk 50.

Méthode de Kubierschky. — Cette méthode procède du principe dit de la *superposition des densités*.

L'appareil de Kubierschky est basé en effet sur une propriété tout à fait particulière des mélanges gazeux, encore inexpliquée et peu connue. Jusqu'alors, on n'avait pas encore remarqué que le poids spécifique des mélanges de gaz s'élevant au haut d'une tour, devient quelquefois plus lourd et d'autres fois plus léger. C'est ce qu'on observe précisément dans l'entraînement des vapeurs de Brome par la vapeur d'eau. Il se produit alors des courants descendants, créés sous l'influence de ces variations de poids spécifiques des mélanges de vapeur.

Les vapeurs lourdes de Brome et d'eau sont dans le rapport de 18 à 160; il résulte de ce qui précède qu'il est pratiquement impossible d'extraire la totalité du Brome libre contenu dans une lessive, d'une part, et, d'autre part,

de séparer complètement la vapeur d'eau de la vapeur de Brome.

L'appareil de KUBIERSCHKY permet de décomposer ces contre-courants en une série de courants de même sens, et de rendre impossible la formation de courants gazeux perturbateurs.

Le mélange de vapeurs d'eau, de Brome et de chlore grimpe donc d'une façon continue au sommet de la tour sans qu'il lui soit possible de prendre le chemin inverse à un moment quelconque de sa marche ascensionnelle.

Cet appareil se compose d'une tour en pierre, grès ou lave, qui est divisée par des cloisons en lave en un certain nombre de compartiments disposés spécialement pour le passage des liquides et non des gaz.

L'intérieur de chacun des compartiments renferme des séries de plaques de grès, échelonnées et perforées en écumoire, ou des boules de remplissage, pour offrir aux lessives une grande surface de contact.

La communication entre chacun des compartiments peut s'établir au moyen de tuyaux placés à l'extérieur de la tour ou, mieux encore et plus avantageusement, suivant une disposition représentée dans la figure 5.

L'eau mère, préalablement chauffée à 65°, entre par *f* et se dirige de haut en bas à travers chacun des compartiments pour s'échapper de l'appareil par le tuyau *i*. Le gaz chlore provenant d'une bombe parcourt la tour de bas en haut.

La vapeur d'eau pénètre par *d*, traverse le compartiment inférieur, s'échappe par *e*, parcourant ainsi le chemin inverse de la lessive, et mélangée à la vapeur de Brome, elle pénètre dans le deuxième compartiment. Là, par suite de la variation de son poids spécifique, le mélange de vapeurs tombe sur la plaque formant le fond du premier compartiment, mais il est aussitôt élevé à travers le tuyau *r* dans le deuxième compartiment, entraîné par le mélange de gaz légers qui se forme au contact du chlore et de la lessive, et ainsi de suite jusqu'au dernier compartiment.

Le Brome gazeux traverse donc la colonne par échelons successifs, en un courant toujours de même sens pour s'échapper ensuite par *e*.

Les vapeurs sont dirigées dans un serpentin d'argile où elles se condensent. Le Brome liquide se rend ensuite dans un appareil de déchlorage.

Au cours de ces dernières années, on est arrivé, après beaucoup d'efforts, à simplifier considérablement les procédés de raffinage du Brome.

Le Brome brut est, comme on le sait, un mélange de Brome et de chlorure de Brome.

KUBIERSCHKY a imaginé un procédé de raffinage basé sur la différence de pression de vapeur de ces deux corps.

Par ce procédé, le Brome seul est condensé, pendant que le chlore, sous forme de chlorure de Brome, est renvoyé dans l'appareil de distillation.

L'appareil de raffinage se compose d'une petite tour de grès ou de lave, garnie de boules de remplissage. Le Brome impur arrive par le haut de cette tour et tombe en pluie sur ces boules; il y rencontre un courant inverse de vapeurs de Brome pur à 90° C, provenant d'une petite cuve en lave chauffée dans un bain de chlorure de magnésium.

Cette cuve est placée directement sous la colonne.

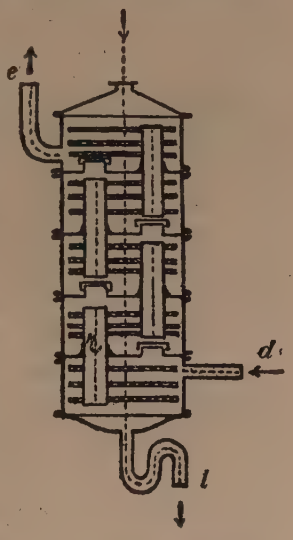

Fig. 5. — Appareil KUBIERSCHKY.

Les vapeurs de Brome pur rencontrant le Brome impur élèvent sa température à 60° C. environ. Le Brome pur se condense tandis que les vapeurs de chlorure de Brome, dont la tension est plus grande, s'échappent par la partie supérieure de la tour.

Le Brome pur condensé s'écoule dans la petite cuve et par un trop-plein se dirige dans un serpentin réfrigérant en argile et, de là, au réservoir de l'appareil servant au remplissage des flacons.

Le Brome renferme d'autant moins de chlore que son point d'ébullition est plus élevé. On peut donc simplement, à l'aide du thermomètre et d'une façon permanente, contrôler à la fois, l'état de pureté du Brome contenu dans

la petite cuve et du Brome condensé qui s'écoule de la tour.

L'appareil KUBIERSCHKY, malgré sa simplicité, est supérieur à tous les appareils décrits précédemment, principalement en raison de son rendement élevé en Brome qui est de 90 à 95 %.

Il a aussi sur l'appareil de WÜNSCHE le grand avantage de ne pas nécessiter de bromure de fer pour le raffinage.

Le chlore provenant du chlorure de Brome n'est pas perdu comme dans les autres procédés, il est utilisé à nouveau dans la tour de réaction.

Méthode de Leisler. — En 1886, un chimiste anglais, LEISLER, a indiqué un procédé nouveau d'extraction du Brome spécialement destiné au traitement des eaux de la mer Morte, qui en renferment de 5 à 6 kilos par mètre cube.

L'eau bromurée est traitée à chaud par un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique dans une cuve de fonte ou de fer, surmontée d'un couvercle en dôme, de plomb ou de grès.

Les vapeurs du Brome qui se dégagent sont condensées dans de la tournure de fer humide, et le bromure de fer qui en résulte est transformé en bromure de potassium.

Cette méthode très coûteuse n'est pas applicable, on le conçoit, au traitement d'eaux faiblement bromurées.

Méthode de Anson G. Betto. — En 1901, un chimiste anglais, M. ANSON G. BETTO, a proposé un procédé pour l'extraction du Brome des sources naturelles peu bromurées que l'on rencontre en Amérique.

Dans la région du gaz naturel, on trouve de nombreux puits remplis d'eau salée contenant du Brome et en même temps une grande quantité de soufre qu'on doit oxyder avant la mise en liberté du Brome.

Les analyses suivantes donnent une idée exacte de la distribution du Brome :

	MIDLAU (Michigan)	SAND-BEACH (Michigan)
NaCl.	5 à 6,08 %	17,9 %
$CaCl^2$.	14 à 15,0	6,26
$MgCl^2$.	5 à 4,5	5,35
$MgBr^2$.	4,8	2,48

Dans le comté de Tuscarawas (Ohio) certaines eaux marquant 10° renferment de l'iode et du Brome en quantité telle que l'extraction en serait rémunératrice.

Dans le comté de Meigs également, sept salines situées sur les bords de la rivière produisent des quantités importantes de Brome.

A Syracuse (New-York) l'eau salée est presque dépourvue de Brome, elle n'en contient que 22 milligrammes par litre.

La méthode d'extraction du Brome proposée par ce chimiste, pour le traitement de toutes ces sources bromurées, est basée sur la propriété qu'il a de former avec le phénol, en solution aqueuse, un précipité de *tribromophénol*. Cette réaction ne peut se faire que si le Brome est à l'état libre. Elle correspond à la formule suivante :

$$6\ Br + C^6H^5OH = 3\ HBr + C^6H^2Br^3OH.$$

Si on libère le Brome à l'aide du chlore, il est nécessaire de ne pas ajouter un excès de ce dernier corps; dans ce cas la réaction ne serait plus la même. Il faut donc n'ajouter l'eau chlorée que peu à peu, de manière à ne précipiter qu'une partie du Brome à la fois, ce qui ne présente aucune difficulté.

Le tribromophénol se précipite immédiatement, même lorsque l'eau salée ne renferme qu'une proportion très faible de Brome; elle se produit encore lorsque la proportion de ce métalloïde n'est que de 2 centigrammes par litre.

Il a été impossible d'effectuer la réaction dans le sens de l'équation

$$3\ ClBr + C^6H^5OH = 3\ HCl + C^2H^6Br^3OH.$$

Pratiquement, on pourrait employer l'électrolyse pour la mise en liberté du Brome.

Il est essentiel d'employer du phénol pur, les phénols souillés de crésols donnent un précipité goudronneux et difficile à filtrer, qui ne peut être recueilli que par décantation.

Le précipité obtenu est séché et chauffé, l'acide bromhy-

drique qui se dégage est absorbé par une solution alcaline de potasse ou par de la tournure de fer.

Il est possible cependant de régénérer le phénol; pour cela on réduit le précipité par l'action du fer et de l'acide sulfurique, ce qui a pour but de diminuer singulièrement le prix de revient.

La réaction suit l'équation :

$$2\,C^6H^2Br^3OH + 3\,SO^4H^2 + 6\,Fe = 3\,SO^4Fe + FeBr^2 + 2\,C^6H^5OH.$$

Il est nécessaire d'employer une partie de phénol pour précipiter en poids deux parties et demie de Brome.

Ce procédé, s'il ne manque pas d'une certaine originalité, offre de trop grandes difficultés dans la pratique; il n'a, d'ailleurs, jamais reçu d'applications industrielles.

II — MÉTHODES ÉLECTROLYTIQUES

Si l'on fait passer un courant électrique à travers une solution aqueuse d'un sel, selon le degré de résistance de cette solution, une partie de cette électricité se transforme en chaleur; une autre partie se transforme en énergie chimique et libère les ions du sel dissous.

Les eaux mères provenant du traitement de la carnallite renferment, avec une quantité importante de chlorure de magnésium, une petite quantité de bromure de magnésium dont les ions sont du magnésium et du Brome.

Ce sel est décomposé par le courant électrique comme suit :

$$2\,Br + + = Br_2 \qquad I$$
$$Mg + 2HO = Mg\,(HO)_2 \qquad II.$$

L'ion Brome se dirige vers le pôle positif, l'ion magnésium vers le pôle négatif. Ce dernier forme avec les produits de décomposition de l'eau, l'hydrogène et l'oxygène, un hydrate d'oxyde de magnésium.

On peut considérer la séparation électrolytique du Brome des eaux mères comme due à l'action primaire du courant; en effet, la décomposition du chlorure de magnésium qui

cependant existe dans ces lessives, en beaucoup plus grande quantité que le sel de Brome, ne se manifeste qu'en second lieu. Toutefois, l'énergie électrique nécessaire pour décomposer le bromure est inférieure de 0,37 volt à la tension de décomposition du chlorure de magnésium. Il en résulte que c'est le bromure de magnésium qui doit se décomposer le premier; d'ailleurs, le Brome produit électrolytiquement contient au maximum 0,4 % de chlore. Si la décomposition était due à une action secondaire, on obtiendrait un Brome avec une teneur en chlore d'au moins 1,2 %, ce que l'on ne pourrait même pas obtenir par un procédé purement chimique.

Dans la décomposition électrolytique des lessives, on observe diverses actions secondaires : le Brome et le magnésium rentrent à nouveau en combinaison, notamment lorsque les liquides dans lesquels plongent les deux électrodes ne sont pas séparés, il en résulte une perte pouvant atteindre 50 à 60 % de l'énergie électrique employée. On a pu remédier en partie à cet inconvénient en interposant entre les liquides des électrodes une membrane non conductrice et perméable. Dans ces conditions, le rendement effectif du courant atteint 70 à 80 %. Ce dernier chiffre est un maximum, il est en effet impossible d'empêcher complètement le mélange des deux liquides par osmose à travers la paroi perméable qui constitue le diaphragme.

On devra naturellement tenir compte de cette diminution de rendement dans le calcul de la quantité d'énergie électrique nécessaire pour la décomposition des lessives.

De toutes façons, les rendements obtenus dans la pratique par l'emploi des méthodes électrolytiques sont toujours inférieurs, et de beaucoup, à ceux que l'on obtient généralement à l'aide des réactions purement chimiques.

La séparation électrolytique du Brome, qui au premier abord semble très simple, a néanmoins présenté dans l'application pratique de sérieuses difficultés.

En effet, en raison de la faible teneur en Brome des eaux mères, il est nécessaire de faire circuler, à travers l'électrolyseur, une quantité considérable de ces dernières, et, pour permettre au courant d'agir pendant l'unité de

temps sur une faible quantité de ces lessives, il a fallu multiplier les surfaces de contact.

Les lessives débromées ne doivent plus contenir, à leur évacuation des colonnes à distiller, aucune trace de Brome libre, et n'être pas acides. Ces conditions sont plus faciles à réaliser dans le procédé électrolytique que dans le procédé chimique.

Pour avoir une conception aussi exacte que possible des différents appareils construits jusqu'à ce jour pour la récupération électrolytique du Brome, il est bon de les diviser en deux groupes :

1° Les appareils dans lesquels les lessives anodiques et cathodiques sont séparées par un diaphragme;

2° Les appareils dans lesquels les liquides d'électrolyse sont mélangés.

Les premiers appareils industriels ne comportaient pas l'emploi d'un diaphragme, mais alors, on constata la production de réactions secondaires entraînant une perte considérable d'énergie. De plus, par suite de la polarisation, les bains dégageaient de l'acide bromhydrique qui viciait l'air ambiant. On réussit à éliminer, du moins en partie, ces deux inconvénients par l'emploi du diaphragme poreux, mais ce dernier, en raison même de sa porosité, offre aussi, dans la pratique, des inconvénients qui nécessitent des démontages fréquents de l'appareil.

Procédé Kossuth. — Dans ce procédé, on utilise les mêmes appareils que ceux que l'on emploie dans la fabrication des liquides de blanchiment. C'est Kossuth qui, le premier, a indiqué cette technique.

Selon lui, il est facile de conduire l'électrolyse de ces eaux mères sans diaphragme jusqu'à la décomposition complète des bromures et d'éviter la formation de composés oxygénés du Brome. La récupération du Brome se fait ensuite dans un appareil distillatoire à marche intermittente ou à marche continue.

L'appareil employé par Kossuth (fig. 6) se compose d'une cuve en bois bien étanche et paraffinée, d'une longueur de 1^m 50, largeur 81 centimètres, profondeur 35 centimètres, dans laquelle sont placées des électrodes en char-

bon de cornue de 70 centimètres de largeur, 25 centimètres de hauteur et 1cm 2 d'épaisseur.

Ces électrodes sont formées de pièces appuyées les unes aux autres; la première et la dernière sont seules reliées électriquement, l'une d'elles est en communication avec le pôle positif, l'autre avec le pôle négatif.

Les électrodes, disposées en chicane dans la cuve, sont éloignées d'environ 3 centimètres de la paroi de la

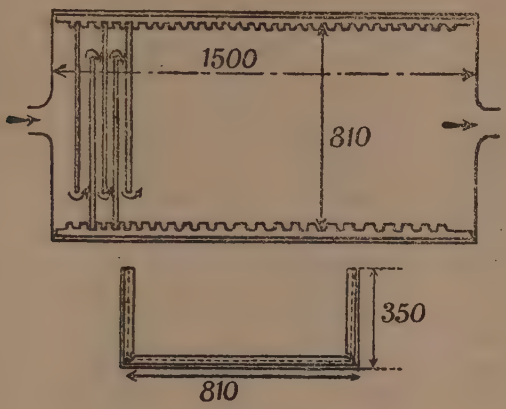

Fig 6. — Appareil de Kossuth.

cuve correspondante. La distance qui sépare chaque électrode est d'environ 13 millimètres. La solution, à sa sortie de l'électrolyseur, est envoyée par une canalisation de grès aux appareils de distillation. La différence de potentiel nécessaire pour vaincre la résistance de l'électrolyte est de 3 volts à 3,5 volts, la cuve comprenant 30 électrodes exige une tension d'environ 100 à 120 volts; le rendement du courant dans ces conditions est d'environ 50 %, il baisse proportionnellement à la tension. La vitesse de circulation de l'électrolyte doit être soigneusement réglée pour une utilisation rationnelle du courant, une vitesse trop grande ne permet pas la décomposition complète des bromures, une vitesse trop faible entraîne la formation de composés oxygénés du Brome. On tient compte, dans la vitesse de passage de l'eau mère, de ce que 1 ampère-heure libère 1gr 5 de Brome. Selon Kossuth, la température n'exercerait aucune influence sur la marche de la

décomposition, et de 20° à 75° les rendements ne varieraient pas.

Méthode de Wünsche. — La décomposition électrolytique des eaux mères contenant des bromures comme les dernières eaux mères de la fabrication du sel, détermine d'abord la séparation du Brome, et ce n'est que lorsque tous les bromures ont été décomposés que le chlore se dégage à son tour.

En interrompant à temps l'action du courant, on obtient une solution de Brome qu'il est facile de récupérer par distillation. Malgré l'apparente simplicité de cette opération, son exécution a cependant présenté toute une série de difficultés techniques. Wünsche a donné, à ce sujet, dans les *Annales de l'électro-chimie* (VII^e année), un exposé complet de l'installation faite sur ses données, aux usines de potasse de Westeregeln.

Les eaux mères de la fabrication du chlorure de potassium, dont nous avons donné la composition, sont réchauffées à 80° et circulent continuellement dans les électrolyseurs; en quittant les compartiments anodiques, elles pénètrent dans une série de tuyaux de poterie armée, qui les amènent aux colonnes où la distillation du Brome se fait par entraînement de vapeur. Les eaux mères privées de Brome s'écoulent ensuite dans la chambre des cathodes, leur chaleur est utilisée pour réchauffer les eaux mères qui se dirigent aux anodes.

Les eaux mères privées de Brome et qui sont des solutions concentrées de chlorure de magnésium, ont l'avantage de dissoudre avec une grande facilité l'oxyde hydraté de magnésium qui se forme sur les cathodes pendant l'électrolyse.

Cependant, dans la pratique, il est nécessaire d'enlever l'excès d'hydroxyde de magnésium des cathodes par un lavage à l'acide chlorhydrique, sous peine de voir augmenter la résistance au courant dans de grandes proportions.

La récupération du Brome dans les appareils à colonne se fait à l'aide de la vapeur d'échappement de la machine de l'usine de sorte que la fabrication n'exige pas d'autre

chaleur que celle nécessaire à la production du courant électrique.

Ce procédé peut être employé sans diaphragme; il ne se forme pas, dans ce cas, de composés oxygénés du Brome, mais simplement de l'acide bromhydrique et des bromures. Néanmoins, la pratique a démontré que l'usage des diaphragmes était préférable.

Les figures 7, 8, 9 représentent la forme et la disposition d'un élément électrolyseur; l'appareil en comprend

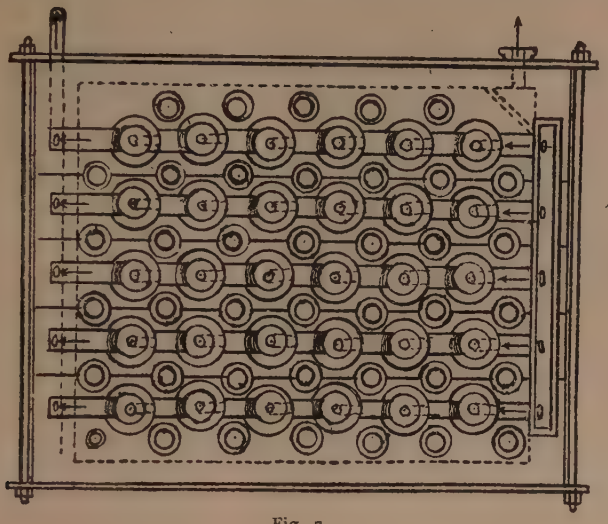

Fig. 7.

cinquante semblables, accouplés pour travailler simultanément. Le volume d'eaux mères qui circule dans les électrolyseurs est réglé à l'aide d'un dispositif spécial, proportionnellement à l'intensité du courant.

Dans l'établissement de ce dispositif de répartition uniforme des masses de liquide dans les éléments de l'appareil électrolyseur, on a dû tenir compte des courts circuits et des pertes à la terre, occasionnées par les eaux mères très conductrices.

Pour cela, les bacs des électrolyseurs ont été construits en ciment. Leurs dimensions sont les suivantes :

Longueur : 60 cm; largeur : 50 cm; profondeur : 32 cm. Ils sont recouverts d'un couvercle hermétique coulé en ciment et formé de cinq parties. Ces bacs constituent les

chambres à anodes, elles communiquent par une canalisation située à 2 cm environ au-dessous du couvercle, avec le tuyau d'écoulement qui aboutit aux colonnes de distillation.

L'arrivée des eaux mères se fait par un tuyau *a* qui pénètre dans le couvercle et débouche à 1 ou 2 cm du fond (fig. 8).

Les compartiments cathodiques sont constitués par 30 vases poreux en terre cuite de 7 cm de diamètre et

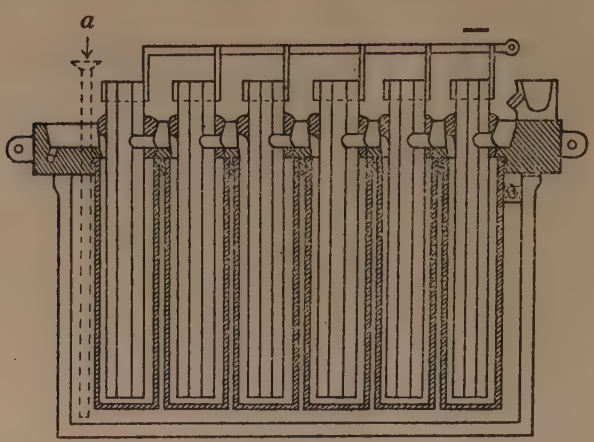

Fig. 8.

de 32 cm de hauteur; ils sont placés par rangées de six dans les cinq compartiments du couvercle et maintenus en place par une coulée du ciment.

Les anodes sont formées de 39 cylindres de charbon de cornue de 3^{cm} 5 de diamètre et 42 cm de hauteur.

Les cathodes sont formées, également par 30 cylindres de charbon, de 5 cm de diamètre et de 45 cm de hauteur. Leur partie supérieure est formée d'un cône en ciment qui repose sur la partie supérieure des vases poreux dans lesquels sont plongées les cathodes. Les eaux mères pénètrent dans le vase poreux par sa partie inférieure, remontent à l'intérieur du cylindre de charbon et pénètrent ensuite dans le compartiment suivant de l'électrolyseur.

Quand les eaux mères ont parcouru les six compartiments qui constituent un élément électrolyseur, elles sont

dirigées par une canalisation spéciale aux colonnes de récupération.

Chacun de ces éléments est capable de traiter environ 4 m³ d'eau mère par vingt-quatre heures.

Malgré la vitesse de circulation du liquide, il se dépose toujours de l'oxyde de magnésium hydraté et des croûtes résistantes d'oxychlorure de magnésium sur les cathodes,

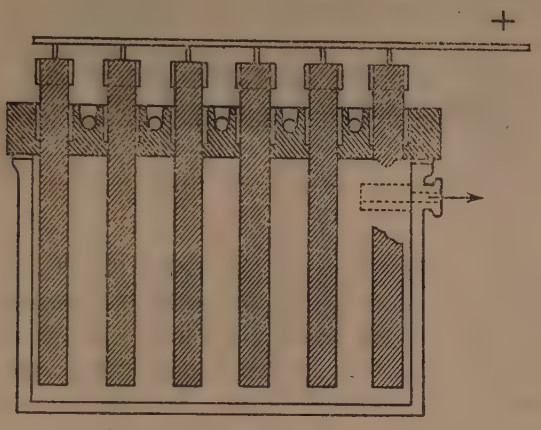

Fig. 9.

ce qui rend difficile l'enlèvement de ces dernières, en vue d'un nettoyage. On évite cet inconvénient en remplaçant les cathodes de charbon par des cathodes en tôle de cuivre.

L'intensité absorbée par chaque élément d'électrolyseur est de 150 ampères, la différence de potentiel de 3 volts 4, la polarisation 1 volt 7, la résistance 0.011 ohm.

L'intensité correspond à une densité de courant de 115 ampères au mètre carré. Un appareil constitué par 44 éléments semblables peut donner plus de 300 kg de Brome par vingt-quatre heures.

Le rendement du courant, qui est d'environ 80 % du rendement théorique, est supérieur de 30 % au rendement obtenu dans l'appareil de Kossuth.

Procédé Mehns. — Ce procédé a été mis à l'essai, mais avec quelques cellules seulement, dans les usines de potasse de Beienrode.

Les électrodes en charbon (fig. 10) sont séparées par un

diaphragme (fig. 11). Ce dernier est rendu hermétique grâce à l'emploi d'anneaux qui le fixent et le serrent contre les marges en saillie des électrodes de charbon.

L'appareil comprend 25 électrodes et 25 diaphragmes.

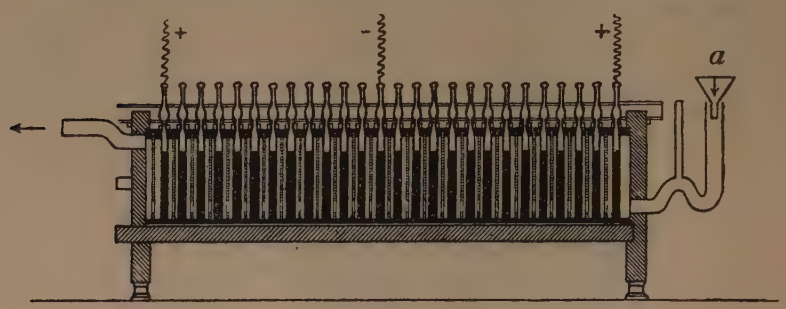

Fig. 10.

Les eaux mères à traiter pénètrent dans l'appareil par l'entonnoir *a* en passant d'abord dans le tuyau ascendant *b*, elles montent ensuite le long de la première électrode en charbon, passent à travers les trois ouvertures d'échappement *d* qui se trouvent en haut, à l'intérieur des cellules.

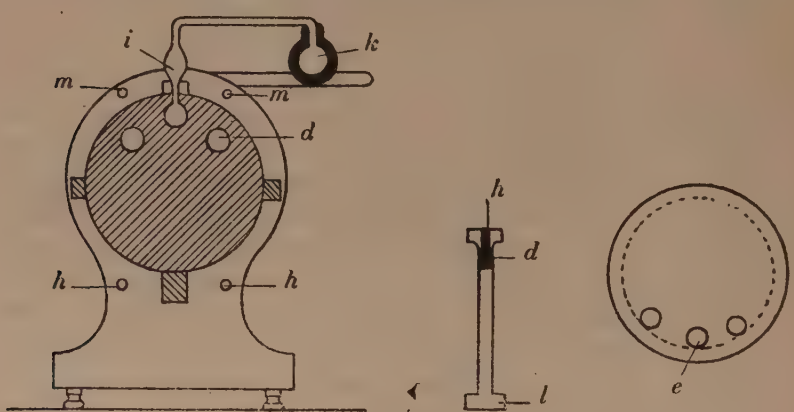

Fig. 11.

Elles redescendent le long du diaphragme, puis elles s'écoulent dans la cellule voisine par les trois ouvertures *e* qui se trouvent en bas près du diaphragme. Elles parcourent ainsi successivement les 25 cellules pour sortir à la partie supérieure de la dernière et se diriger par la canalisation *g* aux colonnes de distillation.

Pour éliminer l'hydrate d'oxyde de magnésium qui prend naissance dans les cellules, on a pratiqué à chaque électrode de petits canaux *h* orientés vers le haut, et qui communiquent avec l'ouverture d'échappement du milieu. Ces petits canaux renferment des tuyaux *i* par lesquels l'hydrogène formé au cours de l'électrolyse, doit entraîner l'oxyde de magnésium au fur et à mesure de sa formation. Ces tuyaux sont en communication avec un collecteur placé le long de l'appareil.

Comme on le voit sur la figure, le courant arrive par l'électrode centrale et par les deux électrodes extrêmes. Il n'est pas nécessaire de relier entre elles les électrodes par des contacts métalliques. Leur forme aplatie permet d'établir le contact par la polarité inverse des surfaces en regard l'une de l'autre, à l'intérieur du bain.

C'est pour cette raison que ces électrodes sont appelées « bipolaires ». On ne possède aucune précision concernant le rendement de cet appareil, il y a tout lieu de croire qu'il n'a pas dû répondre aux exigences qu'on en attendait.

Procédé Wünsche-Sauerbrey. — Au cours de ces dernières années, Wünsche a construit différents appareils tous à peu près du même type. Celui qu'il installa en 1906 à la mine de potasse de Hedwidsburg est, à tous points de vue, d'une exécution très ingénieuse et très approfondie

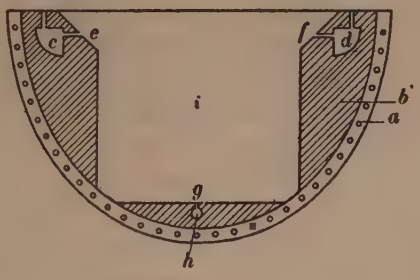

Fig. 12.

L'électrolyseur comprend 59 cadres d'électrodes (fig. 12). disposés en formes d'auges et rendus étanches par du caoutchouc et des vis de serrage.

Chaque cadre d'électrode, large d'environ 60 mm, se

compose d'une paroi de fer *a* et d'une doublure *b* en ciment coulé. Celle-ci est pourvue de retraits *c* et *d* d'où partent vers le haut et vers les parois dressées et polies *e* et *f*, inclinées en biais vers l'intérieur, des canaux espacés d'environ 10 mm. En haut se trouve un passage *g* également de 10 mm de largeur qui aboutit en s'élargissant dans un retrait circulaire *h* d'environ 60 mm de diamètre.

Dans chacun des cadres de la figure 12, est suspendue une plaque en calcaire dont la forme correspond au seg-

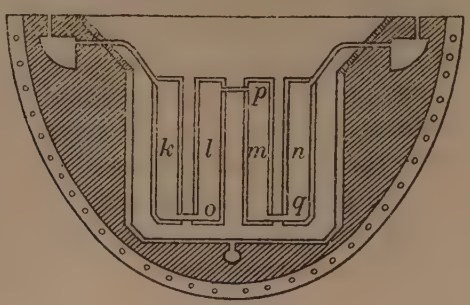

Fig. 13.

ment *i*. Comme le montre la figure 13, la partie supérieure de la plaque de calcaire épaisse d'environ 40 mm repose sur les surfaces déclives *c* et *f* du recouvrement en ciment, et cela de façon étanche, de sorte que, alternativement, chaque canal relie les deux retraits du recouvrement en ciment avec la partie inférieure de la plaque en calcaire, qui à cet endroit supporte les quatre retraits *k*, *l*, *m*, *n*, reliés entre eux par les ouvertures *o*, *p*, *q*. Quatre diaphragmes en amiante sont insérés et lutés d'un côté, dans ces quatre retraits, de l'autre côté sont placées quatre plaques de charbon. Les vides existant entre chaque plaque de charbon et chaque plaque de calcaire constituent les chambres des anodes, chaque plaque de calcaire en comporte quatre, comme le montre la figure 14.

La plaque médiane de l'électrolyseur a la même forme que les cinquante-huit autres, mais elle est considérablement plus large et pourvue dans sa partie inférieure de deux retraits plus grands. Dans chacun d'eux, et de chaque

côté, sont insérés et lutés deux diaphragmes, écartés d'environ 50 mm. Les deux cavités ainsi formées et qui communiquent entre elles par un canal *r* (fig. 15) contiennent six cylindres de charbon d'environ 40 mm de diamètre, par lesquels le courant est envoyé dans l'électrolyseur.

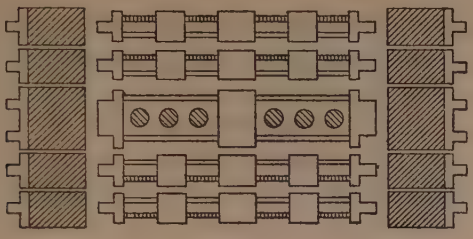

Fig. 14.

Le cadre des électrodes de la plaque médiane est un peu plus large, par rapport à la plaque d'insertion, environ 150 mm, car c'est par lui qu'arrive l'afflux et que se produit l'évacuation des eaux mères. C'est dans ce but

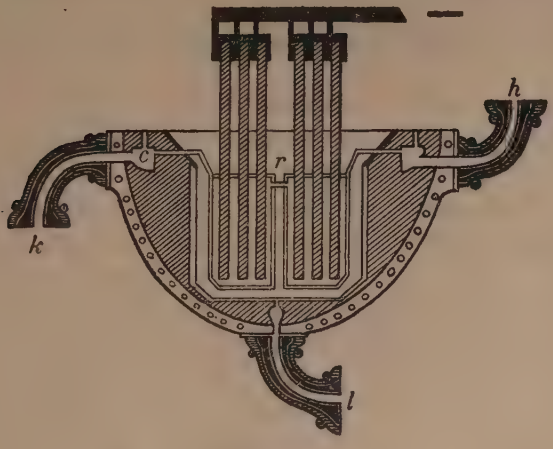

Fig. 15.

que des canalisations en terre cuite armée de fonte ont été placées aux parois et à la base.

L'ensemble de l'appareil comprend donc une paroi faîtière postérieure coulée en ciment, à laquelle se rattachent les 29 cadres d'électrodes avec leurs garnitures (fig. 13), accolés l'un à l'autre au moyen de vis de serrage et main-

tenus solidement par un rebord de fer. Ensuite vient la plaque médiane avec le cadre d'électrodes plus large (fig. 15) à la suite duquel viennent se ranger de nouveau 29 cadres à électrodes semblables aux premières.

La paroi faîtière antérieure complète et termine l'appareil.

L'eau mère, réchauffée au préalable à 60° ou 70°, s'écoule d'un réservoir surélevé dans une colonne dite de distillation et arrive, par l'intermédiaire d'un tuyau placé à sa base, près de *h* dans l'électrolyseur. Elle se répartit alors dans les retraits *d* pour se déverser, de ceux-ci, par les canaux horizontaux, vers la partie inférieure des plaques de calcaire, elle traverse la chambre des anodes de chacune des 59 plaques d'insertion où a lieu la décomposition électrolytique. Elle se rassemble ensuite dans les retraits *c* pour se déverser par le collecteur *k* dans la colonne de séparation. C'est dans celle-ci que se produit, sous l'action d'un jet de vapeur vive, un mélange gazeux de Brome, de vapeur d'eau et de chlore, qui est envoyé dans la colonne de distillation dont il a été parlé plus haut, par l'intermédiaire d'une canalisation partant du couvercle.

L'eau mère neuve arrivant à 60° ou 70°, condense d'abord la vapeur d'eau et réagit sur le chlore gazeux entraîné. Le Brome gazeux se rend, par une canalisation partant du couvercle de la colonne à distillation, dans le condensateur où le Brome liquide est séparé de l'eau bromée.

La lessive débromée quitte la colonne de séparation à une température de 110° C., elle est utilisée pour le chauffage de 60° à 70° de la lessive neuve dans l'électrolyseur. Dans ce but, elle passe par le collecteur *e* dans la partie inférieure de l'électrolyseur et quitte les retraits circulaires *h*, pour se rendre dans les petits canaux verticaux *g*, puis dans l'espace des cathodes.

Là, elle inonde les cavités en passant entre le revêtement de ciment et les plaques d'insertion, ceci pour les 59 garnitures calcaires. Ensuite elle quitte l'électrolyseur par le collecteur *m* (fig. 16) qui se trouve à mi-hauteur de la paroi faîtière postérieure. Cette lessive est finalement di-

rigée à travers un échangeur de température en fonte, par l'intermédiaire duquel elle cède encore sa chaleur à la lessive neuve qui par ce même système de tuyauterie se dirige vers le réservoir surélevé.

L'arrivée du courant électrique se fait de la manière suivante :

Le pôle positif est relié aux six bâtons de charbon de la plaque médiane, le pôle négatif, à deux plaques de tôle de fer suspendues aux parois faîtières. Pour la mise en

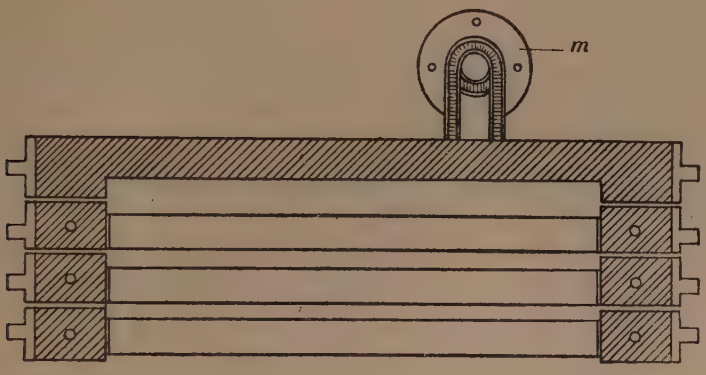

Fig. 16.

communication des cellules individuelles, on emploie comme dans le procédé de Mehns, le procédé des « électrodes bipolaires ».

En définitive, l'électrolyseur se compose d'un complexe de 58 cellules emboîtées les unes derrière les autres et soumis à l'action d'un courant électrique de 220 volts, de sorte que la tension d'une cellule prise isolément est d'environ 3 volts 8.

La force électro-motrice est de 200 ampères en marche normale, le rendement de cet appareil est d'environ 200 kg de Brome par vingt-quatre heures, l'utilisation du courant étant de 70 %, de sorte que 2 kilowatt-heures sont, en chiffres ronds, nécessaires pour l'obtention d'un kilo de Brome.

Malheureusement, cet appareil ne répondit pas aux espérances de la première heure. Peu de temps après sa mise en marche, il se déposa de l'hydroxyde de magnésium

dans la chambre des cathodes, ce qui leur fit perdre de leur solidité, elles pouvaient à peine résister à la pression occasionnée par le courant d'arrivée de la lessive à travers l'espace déjà étroit de la chambre des anodes, de sorte qu'elles étaient brisées et entraînées, le mélange des lessives anodiques et cathodiques se produisait avec dégagement de vapeurs de Brome.

Cet appareil pourrait peut-être, après quelques modifications de détail, être appliqué à la préparation de la potasse caustique.

Méthodes de Hopfner et de Nanhsen. — Ces méthodes ont pour but principal d'éviter la formation des produits d'oxydation et de réduction due à la polarisation, au cours de l'électrolyse des sels de Brome.

Hopfner est arrivé à ce résultat en plaçant la cathode dans un bain dépolarisant.

L'électrolyseur qu'il emploie se compose d'un réservoir B

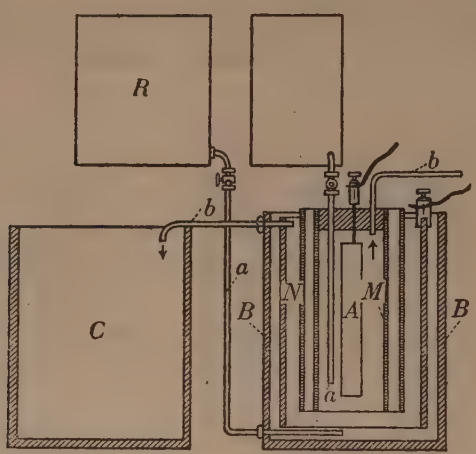

Fig. 17.

(fig. 17) dans lequel est placé un cylindre creux en charbon aggloméré, plomb ou fer, faisant l'office de cathode.

A l'intérieur de ce cylindre est placée une membrane double M M′ dans laquelle plonge une anode A en charbon ou manganèse.

L'électrolyte dépolarisant, acides chromique, nitrique

ou manganique, ou une solution de leurs sels, s'écoule par le tuyau *a* du réservoir R dans le fond du réservoir B. Le liquide usé se rend par le trop-plein *b* dans le bac C.

Les lessives bromurées venant d'un réservoir en surélévation, pénètrent dans le compartiment anodique par le tuyau *d* et sont évacuées par le tuyau *f* après avoir subi l'action du courant.

Nanhsen est arrivé au même résultat par l'emploi d'un diaphragme et en refroidissant les électrodes et les liquides électrolytiques, à 0° et même au-dessous.

Les bacs d'électrolyse sont entourés d'une substance isolante.

Les électrodes sont en charbon, les liquides anodiques et cathodiques sont séparés par un diaphragme poreux.

Cependant il n'est pas possible de traiter des lessives de faible concentration en bromures, de plus cette concentration doit, autant que possible, être toujours la même.

Il est donc nécessaire de concentrer les lessives par évaporation avant leur emploi.

Pratiquement, l'intensité du courant dans le bain électrolytique doit être de 30 % supérieure à la théorie, et la densité du courant à l'anode ne doit pas être inférieure à 250 ampères par mètre carré de surface.

Le refroidissement des solutions est assuré par des machines frigorifiques.

Malgré leur simplicité apparente, ces méthodes ne peuvent pas être appliquées dans l'industrie.

Celle de Nanhsen, tout particulièrement, ne peut pas être prise en considération par les usines de potasse pour la récupération du Brome de leurs lessives résiduaires, d'abord parce que la concentration en bromure de ces lessives est trop faible, ensuite, leur refroidissement au-dessous de 0° entraîne une très grosse dépense de force, qui augmente considérablement le prix de revient du Brome.

Procédé Pemsel. — Le but principal de ce procédé est de récupérer tout le Brome des eaux mères, avec un rendement maximum de l'énergie électrique employée et en réduisant au minimum la formation du chlorure de Brome,

à l'aide d'appareils aussi simples et aussi peu volumineux que possible.

L'électrolyse de la lessive finale ne s'opère pas sur toute la masse de celle-ci, il n'y a au contraire qu'une faible partie de ces lessives soumises à l'action du courant. Le chlore qui prend naissance au cours de l'électrolyse agit sur la lessive fraîche en y décomposant le bromure de magnésium qu'elle contient, de sorte que l'action du courant électrique est indirecte.

Ce procédé est, au fond, semblable au procédé chimique qui consiste à faire agir le chlore comprimé ou liquéfié dans une bombe, sur une certaine quantité d'eaux mères bromurées.

L'appareil préconisé par Pemsel était une gouttière étroite et longue de section rectangulaire fermée sur les côtés et munie d'un couvercle.

Les mesures exactes de cet électrolyseur sont : 1.700 mm de longueur, 180 mm de largeur et 400 mm de profondeur.

La lessive pénètre sur une des faces de l'électrolyseur par un raccord et circule dans le bain jusqu'à une hauteur de 40 à 50 mm. Dans ce bain sont suspendues, dans le sens de la longueur, trois électrodes isolées par des diaphragmes. Les deux électrodes extrêmes servent d'anodes et la médiane de cathode.

La tension du courant est de 3 volts 5, l'intensité de 7 ampères. La densité de courant à l'anode est de 50 ampères par mètre carré. Durant l'électrolyse, il se dégage aussi de la magnésie qui surnage le bain sous forme d'une crème épaisse retenue par une cloison transversale placée dans l'électrolyseur à peu de distance du tuyau d'écoulement.

Cette cloison prend naissance à 20 mm au-dessous du couvercle et pénètre jusqu'au-dessous du niveau du liquide. Le chlore gazeux qui prend naissance se dirige avec la lessive électrolysée vers une caisse à mélange, le gaz passant par-dessus la cloison. C'est également vers cette caisse à mélange que l'on fait arriver séparément la masse principale de la lessive non encore traitée. Pour obtenir un mélange intime des deux lessives, la caisse est pourvue de dalles disposées en chicane au travers des-

quelles les lessives sont acheminées. Elles sortent ensuite de cette caisse pour se diriger aux colonnes de distillation.

Les données suivantes, émanant de PEMSEL lui-même, donneront une idée de l'application de ce procédé.

Une fabrique de chlorure de potassium produit à l'heure 10.000 kg d'eaux mères renfermant 36 % de chlorure de magnésium et 0,3 % de Brome, soit 3.600 kg de chlorures de magnésium et 30 kg de Brome. En dehors de cette quantité de chlorure de magnésium, ces eaux mères renferment en outre 2.700 kg de chlore provenant des chlorures de sodium et de potassium. Pour libérer 30 kg de Brome, on n'utilise que 13 kg 4 de chlore, c'est-à-dire 1/200e de tout le chlore contenu dans la lessive. 50 kg de ces eaux mères renferment donc la quantité de chlore théorique pour la mise en liberté du Brome. Mais comme on ne peut compter que sur un rendement d'environ un quart du chlore existant dans la masse, on électrolysera 200 kg de lessive brute par heure, soit environ 150 litres.

Ce procédé n'a pas encore reçu d'application pratique. Il serait d'abord assez difficile de loger des anodes à grande surface dans un petit bain d'une capacité de 12 litres; de plus, dans ce procédé, il se sépare une grande quantité de magnésie, qui entraîne comme conséquence un mauvais rendement du courant et nécessite des nettoyages fréquents de l'appareil. En fin de compte, la teneur en chlore du Brome obtenu serait à peu près la même que celle du Brome préparé par voie purement chimique, c'est-à-dire 1 à 3 %, et nécessiterait comme ce dernier un raffinage.

Procédé Rinck. — Ce procédé consiste essentiellement à soumettre la lessive brute à l'action d'un courant électrique, tout en la faisant passer à proximité d'une solution concentrée d'un sel de Brome.

Cette solution remplit le plus petit compartiment de l'électrolyseur, la chambre des anodes, tandis que la lessive brute circule lentement, dans le grand compartiment des cathodes. L'anode est faite de charbon, la cathode est constituée par une plaque de fer.

Dans les premiers essais, le liquide anodique était séparé du liquide cathodique par une cloison d'amiante, qui fut

plus tard supprimée lorsqu'on reconnut qu'une séparation naturelle s'établissait déjà entre les deux liquides grâce à la différence de leurs poids spécifiques. Toutefois, pour obtenir une séparation permanente de ces lessives, il est nécessaire que la couche de lessive cathodique soit assez épaisse et qu'elle circule lentement à travers le bain; ce n'est qu'à ces conditions que cette lessive cathodique de moindre densité peut glisser, sans l'entraîner, à la surface de la lessive anodique.

La réaction qui a lieu dans l'électrolyseur est la suivante :

Les ions Brome, sous l'influence du courant électrique d'une tension d'environ 3 volts, se dirigent vers l'anode et se déchargent dans la solution concentrée du sel de Brome.

Il est évident que cette dernière possède un haut pouvoir dissolvant pour le Brome. Elle en dissout en effet au fur et à mesure de sa formation, jusqu'à une teneur d'environ 30 %, sans qu'il se produise une régénération du bromure ou de l'acide bromhydrique.

L'évacuation de la lessive anodique suffisamment saturée de Brome a lieu périodiquement. Quant à la magnésie dégagée à la cathode, elle est entraînée par le courant continu des lessives cathodiques.

Ce procédé n'a été réalisé qu'au laboratoire, aucun appareil industriel n'a encore été construit. Cependant la mise à exécution du procédé pourrait être réalisée comme suit :

La lessive brute, réchauffée préalablement à 40 ou 50° C. par un serpentin de vapeur, s'écoule d'un réservoir vers un premier électrolyseur, en un courant lent et uniforme régularisé par un robinet.

Le Brome se dégage alors à l'anode de charbon plongeant dans une solution de bromure de fer, qui est évacuée dès que sa teneur en Brome libre atteint environ 30 %. La récupération du Brome a lieu dans des récipients de grès chauffés au bain-marie.

La solution de bromure de fer privée de Brome est alors dirigée par pression d'air vers un récipient intermédiaire qu'elle quitte pour se rendre dans l'électrolyseur où elle se charge à nouveau du Brome d'une forte quantité de lessive brute. 1 m^3 de liquide anodique (solution de bro-

mure de fer) est capable d'absorber 250 à 300 kg de Brome.

La concentration du Brome dans le liquide anodique peut y être poussée à un degré tel que le Brome n'y reste plus dissous, mais qu'il se dépose tel quel au fond de la solution sursaturée de l'anode et que, finalement, il peut être soutiré de l'électrolyseur directement, sans être soumis à une distillation préalable. Il est alors pur et prêt à être expédié.

Selon les besoins, on peut associer d'autres électrolyseurs au premier, la lessive en sort absolument privée de toutes traces de Brome. La tension est, comme il a été dit, de 3 volts par bain et le rendement du courant de 65 % et plus.

Si l'on parvenait à établir un appareil avantageusement approprié à l'exploitation industrielle, on pourrait obtenir, outre les avantages résultant de l'élimination des différents inconvénients inhérents aux procédés électrolytiques décrits ci-dessus, quelques-uns de leurs avantages propres.

Il y aurait d'abord à souligner celui du rendement supérieur en énergie électrique, malgré l'élimination du diaphragme, ce qui n'avait été possible jusqu'à présent qu'en acceptant, bon gré mal gré, les inconvénients inhérents à l'emploi de ce diaphragme.

Un autre avantage résulte de l'obtention d'un Brome absolument dépourvu de chlore, car ce gaz à son passage dans la lessive cathodique se transforme immédiatement en chlorure de fer par décomposition de bromure de fer dont le Brome est libéré, de sorte que l'opération du raffinage est supprimée.

De plus, pendant la distillation, il ne passe dans les serpentins réfrigérants que des vapeurs de Brome d'une température de 60 à 70° et des traces infimes de vapeur d'eau. Ceci offre le grand avantage de n'utiliser qu'un matériel des plus réduits et des plus simples.

Enfin, au point de vue de l'hygiène, ce procédé serait parfait, car il ne se dégage aucune vapeur nuisible et la lessive qui se forme à la cathode est neutre, non surchauffée, et son évacuation se fait normalement, sans difficulté.

Le côté délicat de ce procédé est cependant le rechargement de la solution de bromure de fer. On pourrait peut-

être l'éviter facilement en étageant les bains, ce qui permettrait à la lessive anodique de s'écouler aussi, d'un bain à l'autre, mais plus lentement que la lessive cathodique. Elle quitterait alors le dernier électrolyseur, sursaturée de Brome, pour entrer ensuite dans la colonne de distillation, d'où elle serait dirigée, privée de Brome et par pression d'air, vers le premier électrolyseur. La récupération du Brome serait donc constante et continue.

UTILISATION ET TRAITEMENT DES EAUX MÈRES RÉSIDUAIRES DE LA FABRICATION DU BROME

Les lessives résiduaires de la fabrication du Brome sortent des colonnes à distiller fortement acides, dans les anciens procédés, surtout dans ceux où la production du chlore avait lieu dans la lessive elle-même. Elles renferment de plus une grande quantité d'halogène libre: il est en effet difficile, dans ces procédés, de produire la quantité de chlore juste suffisante pour le déplacement d'une quantité déterminée de Brome.

On ne peut donc évacuer sans danger ces lessives. Il est nécessaire de les neutraliser et de les déchlorer. Pour cela, elles sont reçues dans des citernes souterraines en pierre asphaltées, et traitées par un lait de chaux. Elles traversent ensuite tout un système de cuves de bois garnies de tournure de fer qui fixe le chlore. On peut alors seulement les diriger dans les fosses d'écoulement, ou des réservoirs, renfermant des réchauffeurs formés de tuyaux dans lesquels circulent les eaux mères neuves, auxquelles elles cèdent une partie de leur chaleur. Elles sont alors envoyées à l'égout par des canalisations ayant de 15 à 20 km de longueur.

Dans les nouveaux procédés qui utilisent le chlore liquéfié en bombe, dont le débit est facile à régler, la lessive privée de Brome ne renferme que des quantités infimes d'halogène, qu'on élimine, à l'aide de la tournure de fer. Dans les récents procédés électrolytiques, les lessives résiduaires sont neutres ou légèrement alcalines, en raison d'une petite quantité de magnésie libre. Ceci offre un grand avantage,

car il est essentiel que les tuyaux des réchauffeurs à contre-courant, qui utilisent les chaleurs perdues de ces lessives, ne soient pas attaqués.

Les figures ci-dessous (18 et 19) montrent l'installation

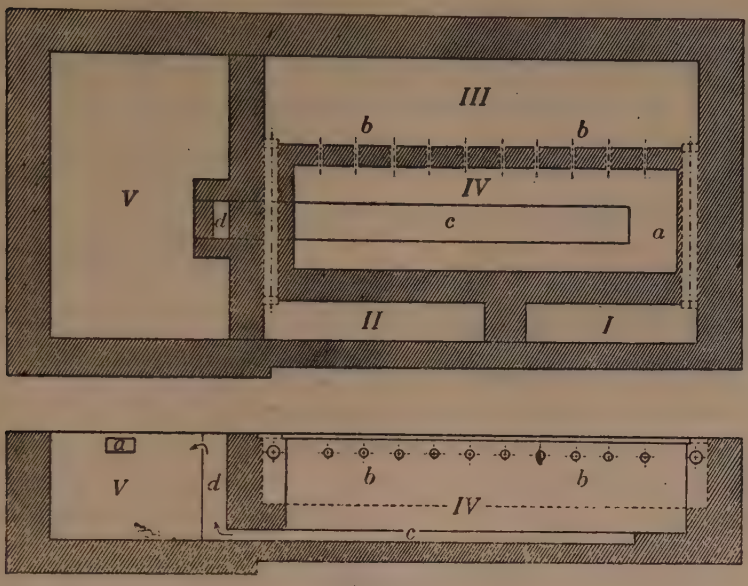

Fig. 18.

des bassins employés pour le réchauffement de la lessive neuve.

Cette installation comprend cinq bassins établis sur des fondations solides, garnis à l'intérieur de plaques de grès

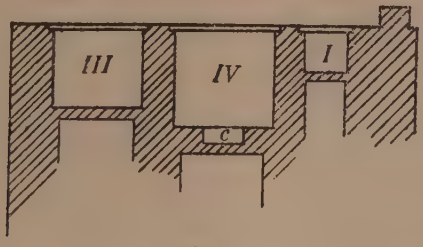

Fig. 19.

scellées à l'aide d'un mastic spécial. La lessive débromée coule à une température de 110 à 115° dans le bassin I rempli à moitié de tournure de fer doux, elle en sort par

une canalisation de grès *a* pour entrer dans le bassin III contenant également des copeaux de fer, d'où elle se dirige ensuite par les canaux de grès *bb* dans le bassin IV. Dans le fond de ce dernier se trouve une rigole *c*, qui, passant sous la paroi du mur, se rend vers le bassin V dans un conduit ascendant vertical. Presque tout l'espace du bassin IV est occupé par un réchauffeur traversé par la lessive neuve qui se rend aux appareils de récupération du Brome. La lessive, qui a quitté le bassin III, cède sa chaleur au réchauffeur et, devenue plus dense de ce fait, elle s'écoule par la rigole *c* en passant par la conduite *d* et son bassin dans le bassin V où elle s'écoule ayant encore une température d'environ 70°. Aussi, en raison de cette température, il n'est pas possible de l'enlever à l'aide de pompes qui seraient mises hors d'état rapidement par les solutions chaudes de chlorure de magnésium, on évacue ces solutions au moyen d'un trop-plein *e* qui, par une rigole ouverte, les dirige dans un bassin en plein air. Là, elles sont mélangées à de la lessive froide ou de l'eau, pour être chassées ensuite par des pompes centrifuges vers les canalisations d'évacuation à longue distance.

Le bassin II est un bassin de réserve, destiné à fonctionner comme bassin I dans le cas de réparations à ce dernier.

Les réchauffeurs sont constitués de préférence par des tuyaux coulés en fonte, tels que les montrent les figures 20 et 21. Ces tuyaux coulés ont un diamètre intérieur de 50 mm communiquant avec les deux tuyaux collecteurs de 80 mm de diamètre intérieur, par des raccords latéraux de 50 mm au nombre de 7 pour chacun d'eux. La lessive brute à réchauffer entre en *a*, et sort du réchauffeur en *b* pour gagner les colonnes à Brome. Le réchauffeur a une surface de chauffe de 25 m^2 et les 6 m^3 de lessive brute, qui le traversent à l'heure, passent de 15 à 60° de température, en admettant que la lessive épuisée destinée au réchauffement arrive à une température de 110 à 115°.

Ce réchauffeur, très simple, est de beaucoup préférable aux autres systèmes, car les tuyaux de fonte coulée résistent très bien à l'action des lessives chaudes de chlorure de magnésium; d'ailleurs ils sont facilement interchangeables quand ils présentent des défectuosités.

Les réchauffeurs, de types divers, brevetés, amènent à vrai dire un réchauffement considérable et une meilleure utilisation de la chaleur des eaux d'évacuation, mais ils ne résistent pas longtemps à l'action corrosive des lessives.

Dans les nouveaux procédés d'extraction du Brome, la

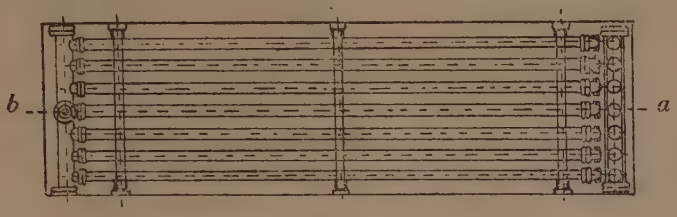

Fig. 20.

lessive, à sa sortie des appareils de distillation, peut être employée telle quelle, ce qui était impossible avec les autres procédés. C'est pourquoi, à cette époque, on avait recherché un moyen d'extraction dans lequel on devait s'abstenir d'ajouter aux lessives des substances capables

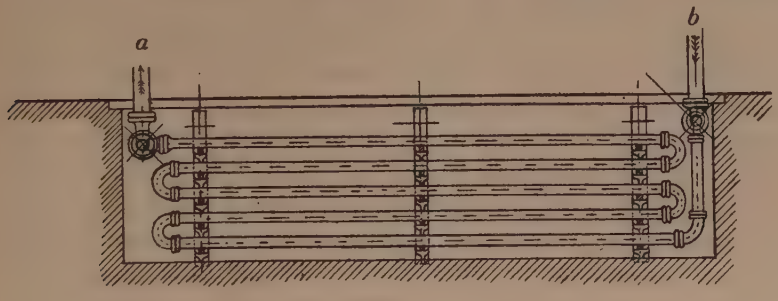

Fig. 21.

d'empêcher l'utilisation ultérieure de ces lessives. Aux usines de potasse de Neustassfurt, on utilisait dans ce but un procédé breveté, consistant dans l'adjonction aux lessives, d'hypochlorite ou de chlorate de magnésium, obtenus par l'action du chlore sur de l'eau contenant de la magnésie en suspension.

La solution de chlorate de magnésium était mélangée aux lessives, on y ajoutait de l'acide chlorhydrique et le Brome libéré était alors séparé par un courant de vapeur.

La réaction a lieu selon l'équation suivante :

$$Mg\ (ClO^3)^3 + 6\ Mg\ Br^2 + 2HCl = 7\ Mg + Cl^2 + 6H^2O + 6\ Br^2$$

Les lessives privées de Brome sont utilisées aujourd'hui pour l'extraction du chlorure de magnésium cristallisé. On en extrait également l'acide chlorhydrique d'une part, et la magnésie ensuite, à l'aide de deux méthodes qui donnent d'excellents rendements industriels.

RAFFINAGE DU BROME

Le Brome obtenu dans tous les appareils décrits précédemment n'est pas pur. Il renferme 1 à 4 % de chlore, de l'iode, du cyanure de Brome, du bromure de carbone et du bromoforme.

On trouve rarement dans le commerce du Brome pur, mais un produit renfermant un pourcentage de chlore égal ou inférieur à 0^{gr} 3 %.

Il est donc nécessaire de raffiner le Brome pour le débarrasser des impuretés qu'il renferme.

Il existe pour cela plusieurs procédés. On se contentait, autrefois, d'agiter le Brome impur avec une solution de bromure de calcium ou de bromure de fer. Plus tard, et maintenant encore, on le distille une seconde fois en présence de bromure de calcium ou de bromure de fer.

On a renoncé complètement à la méthode par agitation qui était employée à Stassfurt, en raison de la fréquence des ruptures des vases de verre; on ne l'a conservée que pour le traitement, au laboratoire, de très petites quantités de Brome.

On emploie fréquemment, au contraire, la redistillation du Brome dans un vase de grès, en présence de bromure de calcium ou de bromure de fer. Le chlore du Brome impur déplace le Brome du bromure et passe à l'état de chlorure de fer.

Le bromure de fer est obtenu par l'action de l'eau et du Brome sur de la tournure de fer dans une cuve de grès. Il est nécessaire d'opérer lentement et prudemment, la réaction donnant lieu à un violent dégagement de chaleur.

La solution de bromure de calcium est obtenue également en saturant un lait de chaux par du Brome; la réaction dégage aussi une grande quantité de chaleur.

A Stassfurt, le raffinage se fait dans une cuve en grès de 1 m³ de capacité (fig. 22). Cette cuve est formée de plaques de grès solidement emboîtées et maintenues par des tirants de fer.

Le couvercle est composé d'une plaque de grès étanche comportant trois ouvertures. Dans l'une passe le tuyau d'adduction de vapeur A. Il est en grès ou en pierre, et fermé à son extrémité inférieure, dont les côtés sont percés de quatre petites fenêtres pour le passage de la vapeur.

L'autre ouverture, B, d'une plus grande section, est munie d'un dôme en grès épais, luté au mastic d'argile.

La troisième ouverture, C, destinée à l'introduction du Brome impur, est fermée pendant la marche de l'appareil par un bouchon de grès ou un tampon d'argile.

On verse dans l'appareil 200 litres de solution de bromure de fer de 13 ou 18° Bé et on ajoute environ 600 litres de Brome impur.

Dès le début, on introduit la vapeur très lentement pour arriver, à la fin de l'opération, à l'ébullition du mélange liquide.

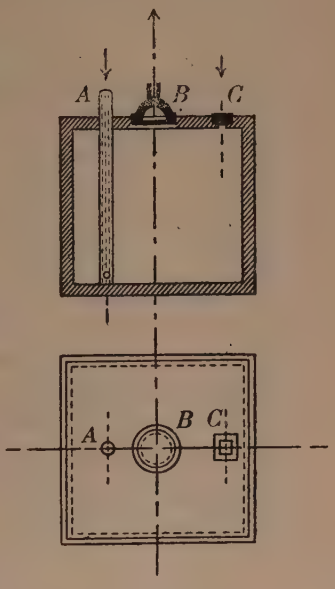

Fig. 22.
Cuve pour le raffinage du Brome.

Le dégagement des vapeurs de Brome se fait à travers un tuyau de grès partant du dôme et aboutissant à un serpentin d'argile où le Brome se condense. Il se rend ensuite dans un flacon séparateur d'eau et de là s'écoule dans un réservoir d'attente.

Dans ces derniers temps, on a substitué à la cuve en grès, trop fragile, une marmite sphérique en faïence.

Le chauffage de cette marmite se fait à l'aide de vapeur directe introduite par un tuyau de grès de 15 mm de diamètre, qui se prolonge jusqu'au fond. Il est fermé à sa base et porte quatre petites ouvertures pour le passage de la vapeur.

Ce mode de chauffage est préférable au bain-marie. On

peut, en effet, élever facilement et sans danger, la température jusqu'au point d'ébullition du liquide.

L'emploi de cuves en pierre, chauffées au bain-marie de chlorure de calcium ou de magnésium, n'est pas recommandable. En effet, ces cuves se brisent souvent quand la chauffe est trop rapide, ou lorsque, pour une raison quelconque, on arrête le raffinage et que la cuve se refroidit.

On les remplace avec avantage comme cela s'est fait aux usines de Hall par des cuves de porcelaine ou de grès, contenues dans une enveloppe de tôle rivée de 4 mm d'épaisseur.

Récemment de nouvelles recherches ont été faites pour rendre plus économique encore le raffinage du Brome en vue de l'obtention d'un produit commercialement pur.

Le procédé de Kubierschky, décrit précédemment, est un des résultats de ces recherches.

La *Deutsche Solvay-Werke Akt.-Gesell.* a fait breveter un procédé permettant d'obtenir du Brome exempt de chlore, par un mode de distillation approprié, sans intervention de combinaisons bromées, et sans pertes trop considérables de Brome, en chauffant simplement le Brome brut, très doucement, et avec précaution, à une certaine température voisine du point d'ébullition du Brome pur, mais sans jamais l'atteindre. Il est nécessaire, néanmoins, d'apporter beaucoup d'attention et de soins pour arriver à un résultat satisfaisant. Si, par exemple, la chauffe a été trop rapide, le Brome peut passer fortuitement de l'état liquide à l'état gazeux, même si la température n'a pas atteint le point d'ébullition du Brome pur et le chlorure de Brome dont le point d'ébullition est plus bas, s'écoule en même temps qu'une quantité importante de Brome.

La durée de l'opération a donc une aussi grande importance que l'élévation de température.

Par suite de l'ignorance de cette particularité, on a, pendant une dizaine d'années, effectué la purification du Brome, soit par distillation fractionnée, soit par distillation pure et simple du produit brut, ou encore en présence de combinaisons bromurées. Toutes ces méthodes étaient compliquées, peu économiques, le chlore résiduaire ainsi qu'une certaine partie du Brome ne pouvant être récupérés.

Le point important dans ce procédé, est d'arriver à la température nécessaire dans un temps déterminé et sans jamais la dépasser. Si l'on peut, dans une certaine mesure, activer la chauffe au début, par contre, il est absolument indispensable de chauffer très doucement à la fin de l'opération.

A une température un peu inférieure à 55° C. la plus grande partie du chlore distille à l'état de chlore et de chlorure de Brome, ensuite le peu de chlore restant passe à son tour à la distillation, entraînant une plus grande quantité de Brome. On est parvenu à réduire au minimum cette perte de Brome, en prolongeant la durée de l'opération. Ainsi, par exemple, on est parvenu à expulser complètement le chlore d'un Brome qui en renfermait une proportion de 2,26 % avec une perte de 6,30 % de Brome seulement. Dans une autre opération, pour une teneur en chlore de 2,25 %, la perte de Brome n'a été que de 3,50 %.

Il n'a été perdu, en réalité, dans ces opérations que la quantité de Brome correspondant à celle fixée par le chlore à l'état de chlorure de Brome.

Dans ce procédé, la température optima, qui ne doit pas être dépassée, est 59° C., le point d'ébullition du Brome pur se trouvant entre 60° et 61° C.

La durée de l'opération est de quarante heures, compris le temps nécessaire pour amener préalablement le Brome à la température de 59° (quatre heures).

Le chlorure de Brome récupéré n'est pas perdu, il est renvoyé, avec de nouvelles lessives, à la tour de distillation.

Le chauffage de l'appareil à raffiner peut se faire dans un bain-marie contenant soit de l'eau réchauffée par un courant de vapeur, soit un liquide dont la température d'ébullition est voisine de celle du Brome.

BROMURE DE FER ET SEL DE BROME

La fabrication du bromure de fer est étroitement liée à celle du Brome. On l'utilise, et c'est là un des meilleurs procédés, pour le raffinage du Brome brut. En outre, une

grande quantité du Brome produit dans les usines de potasse d'Allemagne est transformée en bromure de fer qui est expédié aux usines de produits chimiques pour la fabrication des bromures alcalins.

Autrefois, on préparait le bromure de fer en faisant réagir du Brome pur sur de la tournure de fer, arrosée d'eau. On utilisait pour cette préparation une cuve hermétique en grès ou en ardoise.

La réaction donne naissance à un abondant dégagement de chaleur. Il se forme du bromure de fer de la formule $FeBr^2 + 6H^2O$:

Fe	56	= 17,29 %		Anhydre	
2 Br	160	= 49,38		Fe 56	= 25,93 %
6 H^2O	108	= 33,33		2 Br 160	= 74,07
Poids molécul.	324	= 100,00 %		216	= 100,00 %

ou quelquefois un mélange de Fe^2Br^6 ou de Fe^3Br^8.

Le bromure de fer cristallisé en tablettes rhomboïdales, l'action de l'air sépare de sa solution de l'oxybromure de fer brun qui dégage du Brome lorsqu'on le chauffe fortement.

Les solutions de bromure de fer étaient passées sur un filtre en toile ou sur du sable lavé à l'acide chlorhydrique, pour en séparer les impuretés.

On chauffait ces solutions filtrées dans une marmite de fonte de fer, à feu nu ou à l'aide d'une enveloppe de circulation de vapeur. On y ajoutait, au besoin, une certaine quantité de Brome exempt de chlore. Quand la solution avait la consistance d'une bouillie pâteuse, on l'étendait dans des cuvettes de fer où elle ne tardait pas à se prendre en une masse cristalline noire.

Cette fabrication était très coûteuse, d'abord à cause de la chaleur nécessaire pour la concentration, ensuite, en raison des pertes de Brome et de l'usure rapide du matériel.

Dans la suite, la fabrication du bromure de fer, qui est en Allemagne un véritable monopole réservé aux usines de Leopoldshall-Stassfurt, bénéficia de perfectionnements très importants.

Dans ces usines, on fait réagir directement la vapeur de

Brome sur de la tournure de fer en présence de vapeur d'eau.

Le bromure de fer sort de l'appareil dans un état de concentration tel qu'il n'est pas nécessaire de le soumettre à une nouvelle évaporation.

L'appareil se compose de deux cuves (fig. 23) rectangulaires en dalles de granit et d'une petite colonne en argile.

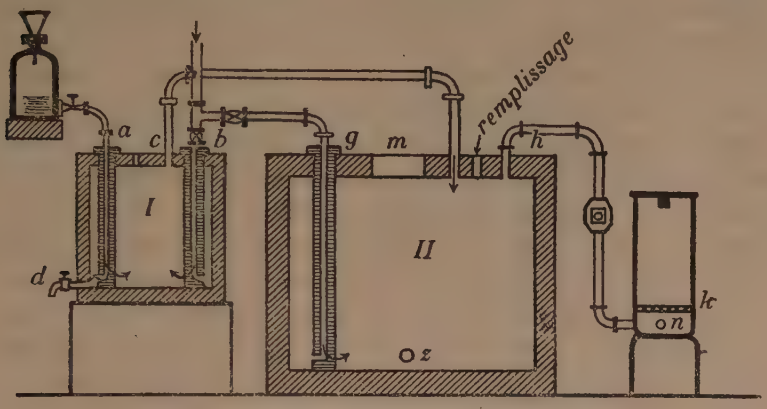

Fig. 23. — Appareil pour la fabrication du bromure de fer.

Dans la cuve I, on fait arriver le Brome d'un réservoir placé en surélévation. Le couvercle possède trois ouvertures; par l'ouverture *a* passe le tuyau de verre venant du réservoir; en *b* se trouve le tuyau d'adduction de vapeur d'eau; en *c* une ouverture de 25 mm est surmontée d'un tuyau d'argile qui conduit le mélange de vapeur d'eau et de Brome dans la cuve de granit n° II appelée cuve de réaction. Le robinet *d* sert à l'évacuation de l'eau de condensation qui s'est accumulée dans la cuve I.

Le couvercle de la cuve de réaction porte un trou d'homme *m* par lequel on introduit la tournure de fer, il porte encore une ouverture de remplissage, une autre ouverture *g* dans laquelle aboutit le tuyau d'adduction de vapeur. Un second tuyau sort de l'ouverture *h* et se rend à la base de la tour qui est remplie de tournure de fer.

Le tuyau d'adduction du Brome ainsi que les deux tuyaux de vapeur aboutissent au fond des deux cuves. Sur le parcours du tuyau d'argile, qui met en communication la cuve II et la tour, est placé un regard vitré qui permet

d'observer la quantité et la couleur de la vapeur qui passe.

La tour porte à sa partie inférieure une grille *k* sur laquelle repose la tournure de fer et, un peu au-dessus du fond, un robinet *n* par lequel s'écoule de la tour la solution de bromure de fer, formée au cours de l'opération.

La tour de réaction porte sur un de ses côtés, un peu au-dessus du fond, une ouverture d'assez grande dimension qui est obturée par un tampon de bois.

On introduit dans la cuve nº II, 1.000 kg de tournure de fer, autant que possible du fil d'acier, mélangé avec des petits morceaux de planure, des déchets de fer de forge exempts de rouille. On doit éviter les déchets de fonte. On procède ensuite au réchauffement de l'appareil. Pour cela, on ouvre légèrement les vannes de vapeur de la cuve I et II et on laisse écouler les eaux de condensation par *d* et *z*. Au bout d'un certain temps, on ferme les arrivées de vapeur, on ferme *d* et on obture *z;* on fait couler lentement le Brome du flacon dans la cuve I. On y introduit ensuite de la vapeur.

L'écoulement du Brome et l'arrivée de vapeur sont réglés de telle sorte qu'il ne s'échappe de la cuve de réaction vers la tour de condensation que l'excédent de vapeur d'eau, ce que l'on constate à travers le viseur, placé, comme il a été dit, sur le trajet du tuyau allant de la cuve à la tour.

On interrompt l'introduction du Brome si une trop grande quantité de ce corps n'est plus fixée par le fer et s'échappe de la tour de réaction.

La durée d'une opération dépend de la capacité de la cuve de réaction. Pour une production de 1.000 kg de bromure de fer en vingt-quatre heures, la cuve de réaction doit avoir une capacité de 2 m^3 à 2^{m3} 5.

Lorsqu'on constate qu'il n'y a plus absorption de Brome, on arrête l'arrivée de la vapeur d'eau et l'arrivée du Brome, on fait écouler ensuite le bromure de fer par *z*, on peut immédiatement le recevoir dans son emballage commercial (fût ou caisse étanches) où il ne tarde pas à se prendre en masse par le refroidissement.

La cuve de réaction peut alors être rechargée et mise à nouveau en travail. On commence d'abord par recueillir la

quantité de lessive de bromure de fer fluide qui s'écoule de la tour de condensation et on la verse par l'ouverture de remplissage dans la cuve de réaction. Cette cuve peut être munie, avec avantages, d'un thermomètre qui permet d'apprécier exactement la fin de la réaction.

En effet, la température se maintient sans variation à 170° et tombe, dès qu'il n'y a plus assez de fer dans l'appareil, à 100° et même au-dessous.

Le bromure de fer s'expédie dans des fûts de bois bien étanches, par exemple des fûts ayant contenu de l'huile ou du pétrole, et d'une contenance de 350 à 450 kg.

La composition du produit doit répondre à peu près à la formule Fe^3Br^8; sa contenance en chlore ne doit pas dépasser 0,5 %.

Il renferme alors :

Brome	65,0 à 70,0 %
Chlore	0,0 à 0,5
Fer	18,0 à 19,0
Eau et insoluble	10,0 à 15,0

Son prix de vente est calculé d'après sa teneur en Brome.

Le bromure de fer préparé dans les usines de potasse sert à la fabrication des bromures de potassium, sodium ammonium, qui est le monopole de deux usines allemandes de produits chimiques.

En outre du bromure de fer, les usines de potasse de Stassfurt préparent, pour le traitement des minerais d'or, un mélange de sels de Brome désigné simplement sous le nom de *Bromsalz.*

Ce sel est constitué par un mélange de $NaBr\ O^3 + Na\ Br$ dans la proportion de 1 molécule de bromate pour 2 molécules de bromure.

On le prépare de la façon suivante :

On verse dans une lessive concentrée de soude, du Brome à saturation; on évapore ensuite, au moyen de la vapeur, la lessive jusqu'à cristallisation; le sel obtenu est desséché dans un courant d'air sec à une température inférieure à 100°. Obtenu avec du Brome pur, il répond à la formule : $1\ NaBr\ O^3 + 5\ BrNa$.

Il n'y a pas grand inconvénient à employer du Brome souillé de chlore.

Pour arriver à la proportion convenable de 1 molécule de BrO^3Na pour 2 molécules de BrNa, il est nécessaire d'ajouter une quantité déterminée de bromate, que préparent, en grandes quantités, plusieurs usines de potasse par l'électrolyse de solutions de bromure de sodium.

Pour la vente, le *Bromsalz* est emballé dans des fûts de bois, comme le bromure de fer.

MÉTHODES D'ANALYSES INDUSTRIELLES

Dans les anciennes méthodes d'obtention du Brome, le contrôle du bioxyde de manganèse servant à la production du chlore s'imposait seul. Dans les procédés actuels, il est nécessaire d'analyser les lessives au point de vue du chlore et du Brome.

En ce qui concerne le Brome, on en détermine la teneur en chlore qui ne doit pas être supérieure à $0^{gr}3$ % pour le produit commercialement pur.

Pour ce qui est des sels de Brome, on en détermine la teneur en chlore et en Brome et on établit la valeur commerciale de ces produits d'après les résultats de l'analyse.

Titrage du bioxyde de manganèse. — Le bioxyde de manganèse utilisé dans la fabrication du Brome doit être complètement exempt de fer. On en prélève un échantillon moyen de $0^{gr}20$ finement pulvérisé, on le dessèche à 110° dans un vase d'Erlenmayer à large ouverture, on ajoute une solution d'iodure de potassium (3 à 4 gr dissous dans 5 cm^3 d'eau) et de l'acide chlorhydrique. On agite pendant quelque temps en évitant l'échauffement du mélange et jusqu'à ce que tout le bioxyde de manganèse soit décomposé. On étend avec un peu d'eau et on titre l'iode déplacé avec une solution déci-normale d'hyposulfite de soude.

$$1\ cm^3 = 0^{gr}00435\ MnO^2.$$

Si l'on emploie un bioxyde de manganèse peu riche, il

est nécessaire de le titrer par la méthode de distillation; pour cela on décompose le bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique et on recueille le chlore dégagé dans une solution d'iodure de potassium, on titre ensuite l'iode libéré, comme précédemment.

Dosage du Brome dans les eaux mères des marais salants et dans les lessives de carnallite. — Ces eaux renferment de très petites quantités de Brome par rapport au chlore. Pour y doser le Brome, on emploie les procédés suivants :

I. — **Méthode de Wense.** — Cette méthode repose sur le fait que, un mélange de chlore et de Brome met en liberté une quantité équivalente d'iode, d'une solution d'iodure de potassium, quantité facile à déterminer par l'analyse.

Le poids de l'iodure de potassium employé se trouve réduit du fait de la substitution à l'iode, du chlore et du Brome.

Il est facile de déterminer cette diminution de poids par l'évaporation d'une portion aliquote de la solution d'iodure.

On opère sur 2 litres d'eaux mères qu'on soumet à la distillation avec une quantité d'eau de chlore un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour mettre tout le Brome en liberté. On utilise pour cette opération un des nombreux appareils employés pour le titrage iodométrique du bioxyde de manganèse. On arrête la distillation quand tout le Brome est passé, ce que l'on arrive à reconnaître facilement après plusieurs essais. Il est, en effet, nécessaire de tenir compte de ce que les différentes solutions salines retiennent plus ou moins le Brome et le chlore mis en liberté. Ainsi les dissolutions de chlorure de magnésium retiennent ces métalloïdes beaucoup plus énergiquement que les dissolutions de chlorures alcalins.

Les vapeurs de chlore et de Brome sont reçues dans un récipient bien refroidi, renfermant une dissolution de 10 gr d'iodure de potassium desséché et exactement pesé. On verse cette solution dans une éprouvette graduée et on complète à 500 cm^3.

On prélève alors 50 cm^3 de cette solution et on y dose

l'iode à l'aide d'une solution déci-normale d'hyposulfite de soude.

On évapore ensuite au bain-marie 50 cm³ de la même solution dans une capsule de porcelaine tarée, jusqu'à cristallisation; puis on chauffe le résidu dans un dessiccateur entre 160° et 180°, et on le laisse refroidir dans un exsiccateur et l'on pèse. Il est nécessaire de ne pas dépasser la température de 180°, car à 200° l'iodure est en partie décomposé et les résultats obtenus n'ont plus aucune valeur.

L'action de 1 mmgr. de Brome sur l'iodure entraîne une perte de poids de 0^{mmg} 5866.

Désignons par 1 le poids de l'iode mis en liberté et connu, par D la diminution de poids subie par l'iodure du fait de l'action du chlore et du Brome, par C la quantité de chlore, par B la quantité de Brome absorbée par la solution d'iodure.

On aura :

I. — $I = C + D + B$
II. — $D = 0{,}5866 \times B + 2{,}5773 \times C.$

d'où l'on tire :

$$C = 0{,}797 \times D - 0{,}295 \times I$$
$$B = 1{,}295 \times I - 1{,}797 \times D.$$

II. — **Méthode applicable aux lessives de carnallite.** — On prélève à l'aide d'une pipette 20 cm³ d'eaux mères que l'on fait écouler dans un vase en verre de 750 cm³; on y ajoute 80 cm³ d'eau et l'on acidifie à l'acide nitrique.

Dans un second vase de même capacité, on dissout 4 à 5 gr de chlorure de potassium chimiquement pur dans 100 cm³ d'eau. A l'aide d'une pipette à pointe effilée, on fait couler dans chacun des deux vases et en agitant constamment 300 cm³ d'une solution déci-normale d'argent. Au bout de douze heures environ, la précipitation est complète; on décante, et le précipité est versé dans une bougie filtrante en amiante exactement tarée. On lave le précipité avec de l'eau renfermant une petite quantité d'acide nitrique, on dessèche ensuite à 130° dans un dessiccateur pendant trois heures, on laisse refroidir dans un exsiccateur et l'on pèse.

La différence en poids des deux précipités d'argent (Ag Br + Ag Cl) — Ag Cl × 50 × 1,796 donne le chiffre en grammes du Brome dans un litre d'eaux mères.

III. — **Méthode.** — 20 cm³ d'eaux mères seront acidulés par de l'acide nitrique et précipités avec une solution d'environ 8 gr de nitrate d'argent. Le précipité, lavé longuement par décantation, est filtré, séché, fondu et pesé. 2 gr environ du mélange fondu de chlorure et bromure d'argent sont chauffés au rouge dans un tube de verre traversé par un courant de chlore, qui transforme le mélange en chlorure d'argent.

(Ag Br + Ag Cl) — Ag Cl × 50 × 1,796 = nombre de grammes de Brome dans un litre d'eaux mères.

Les méthodes II et III donnent avec une précision suffisante les quantités de Brome extractible d'une lessive; on les préfère aux méthodes de dosage par distillation, plus précises, mais plus longues, par exemple la méthode au permanganate et à l'acide sulfurique.

Lessives partiellement privées de Brome. — Pour le dosage du Brome restant dans ces lessives, on en mélange 100 cm³ avec une solution d'iodure de potassium et l'on titre avec une solution déci-normale d'hyposulfite de soude.

Le nombre de cm³ trouvés, multiplié par 0,08, donne le nombre de grammes de Brome libre par litre. Pour déterminer la quantité de Brome dissous encore à l'état de bromure dans cette lessive, on en prend 250 cm³, qu'on fait bouillir dans un ballon de 500 cm³, jusqu'à ce que le Brome libre soit chassé. On laisse refroidir et on complète avec de l'eau distillée les 500 cm³. On en prélève 40 cm³, correspondant à 20 cm³ de la lessive primitive et on y ajoute 300 cm³ d'une solution déci-normale de nitrate d'argent. Après avoir acidulé par de l'acide nitrique, on opère comme pour le titrage du Brome dans la lessive de carnallite.

Lessive chlorée. — (Lessive résultant de la préparation du chlore par le bioxyde de manganèse et l'acide.)

I. — *Dosage du chlore libre.* — A 50 cm³ de lessive on ajoute un excès d'une solution d'iodure de potassium,

et l'on titre l'iode libéré par une solution déci-normale d'hyposulfite de soude.

II. — *Dosage de l'acide libre.* — Dans 1 ou 5 cm³ de la lessive, on commence par éliminer le chlore par l'hyposulfite, après adjonction d'iodure de potassium. On ajoute ensuite un excès de solution d'iodate et l'on titre l'iode mis en liberté dans la lessive par l'acide libre.

III. — *Dosage du chlore combiné en dissolution.* — On ajoute à 1 cm³ de lessive un excès de poudre de zinc, on fait bouillir et on filtre. On titre avec une solution décinormale d'argent.

IV. — On dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum, après adjonction de fer et de Brome à la lessive additionnée d'ammoniaque et filtrée.

V. — *Manganèse et fer.* — A 1 cm³ de lessive, on ajoute 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, puis un excédent d'ammoniaque, et l'on précipite avec du Brome. On sépare l'excès de Brome par évaporation, on ajoute une nouvelle quantité d'ammoniaque et l'on filtre. Le précipité brun noir que l'on obtient est lavé avec de l'eau ammoniacale, séché, fondu et pesé à l'état de $Mn^3O^4 + Fe^2O^3$.

VI. — *Dosage du fer.* — A 10 cm³ de lessive on ajoute 20 cm³ d'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,19) et la même quantité d'ammoniaque (poids spécifique 0,91); on agite pendant quelques minutes et on y fait couler de 25 à 50 cm³ d'une solution bouillie d'acétate de soude. Après ébullition et repos, on filtre aussi vite que possible. Le précipité est repris sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique concentré, on neutralise la solution avec de l'ammoniaque et l'on précipite plusieurs fois avec de l'acétate de soude jusqu'à ce que le liquide filtré ne renferme plus de manganèse. Le fer est ensuite précipité par l'ammoniaque, lavé à l'eau ammoniacale, séché, fondu et pesé à l'état de Fe^2O^3.

VII. — La chaux est précipitée du résidu filtré provenant du dosage du manganèse et du fer, avec une solution d'oxalate acide d'ammonium et pesée à l'état de CaO.

VIII. — *Magnésie.* — On la précipite par le phosphate de soude, du filtrat provenant du dosage de la chaux, et on la pèse à l'état de $Mg^2P^2O^7$.

Dosage du chlore dans le Brome. — On doit aux recherches des Drs Kubiersschky et Koelichen d'Ascherleben, une méthode élégante et rapide, en même temps que très appropriée aux contrôles industriels, de dosage exact du chlore dans le Brome pur et impur.

On emploie dans ce but un aréomètre de précision, construit pour les poids spécifiques de 3 à 3,150, dont l'échelle, longue de 12 cm, porte 75 traits de séparation; un thermomètre également de précision, gradué en dixièmes de degré de 15° à 35°.

Ces deux instruments étaient fabriqués, sur demande spéciale, par la firme A. Primavesi de Magdebourg.

On a alors :

N = quantité pour cent de chlore;
G = poids spécifique trouvé;
T = température en degrés Celsius.

$$N = \frac{3{,}2 - G - 0{,}0033 \times 7}{0{,}0347}$$

Pour le dosage du chlore dans le Brome raffiné renfermant au plus 0,15 % de chlore à la température de 15° à 20°, la table exposée à la page suivante, dispense du calcul d'après la formule citée plus haut (Voir p. 59).

Méthode de Erchenbrecher, de Neustassfurt. — On dissout dans un litre d'eau 20gr 6 de bromure de sodium exempt de chlore ou 23gr 8 de bromure de potassium. On prend 25 cm³ de cette solution que l'on place dans un vase d'Erlenmayer, on y ajoute 6 gr de Brome, on chasse le Brome en excès par chauffage sur un bain de sable; le résidu est évaporé ensuite dans une capsule de platine et chauffé jusqu'à ignition. On arrive à réaliser correctement cette opération au bout d'un certain nombre d'expériences comparatives. On laisse refroidir ensuite la coupe dans un exsiccateur et l'on pèse: le poids de chlore est donné directement par une table.

Pour mesurer les 6 gr de Brome, on se sert d'une pipette

contenant environ 2 cm³, fabriquée en Allemagne par Alt Eberhardt et Jager à Ilmenau, sur laquelle sont tracés deux traits permettant de mesurer exactement 6 gr de Brome.

Méthode de Kubierschky. — I. — On agite 25 cm³ de Brome avec 25 cm³ de liqueur normale de bromure de potassium pendant cinq minutes, on refroidit pendant cinq minutes dans un bain à température constante, on agite de nouveau et on laisse déposer. On pipette ensuite 10 cm³ de la liqueur claire supérieure dans un picnomètre taré à fermeture parfaite, et l'on pèse. Si le Brome est exempt de chlore, la liqueur normale de bromure a absorbé une quantité de Brome correspondant au poids spécifique de la solution qui est 1,227. En présence de chlore, une partie du bromure est transformée en chlorure et la liqueur est devenue plus légère. La table suivante donne le poids du chlore d'après le poids spécifique trouvé.

On peut contrôler la liqueur normale de bromure en l'agitant avec du Brome pur et en rectifiant, si c'est nécessaire, le chiffre de la table, selon la valeur du poids spécifique obtenu. Pour secouer le mélange, on emploie un flacon cylindrique bouché à l'émeri.

Pour le dosage du chlore dans le Brome brut, on emploiera 50 cm³ de liqueur normale de bromure et 5 cm³ de Brome, on multipliera par 10 le *chiffre correspondant* à la table. On opère sur 10 cm³ du mélange.

Table pour le dosage du chlore dans le Brome par le picnomètre

(Méthode Kubierschky)

POIDS SPÉCIFIQUE	GRAMMES DE CHLORE	POURCENTAGE DE CHLORE
1.227	0gr 00	0,00
1.227	0 028	0,04
1.220	0 042	0,06
1.218	0 055	0,08
1.213	0 083	0,12
1.209	0 111	0,16
1.199	0 266	0,24
1.190	0 222	0,33
1.182	0 277	0,40
1.174	0 333	0,48

POIDS SPÉCIFIQUE	GRAMMES DE CHLORE	POURCENTAGE DE CHLORE
1.165	0gr 388	0,55
1.157	0 444	0,64
1.140	0 555	0,79
1.123	0 666	0,95
1.106	0 777	1,11
1.090	0 888	1,27

MÉTHODE DE KUBIERSCHKY ET DE KŒLICHEN

Dosage du chlore dans le Brome par l'aréomètre et le thermomètre.

POIDS SPÉCIFIQUE	0,01 °/°	0,02 °/°	0,03 °/°	0,04 °/°	0,05 °/°	0,06 °/°	0,07 °/°	0,08 °/°	0,09 °/°	0,10 °/°	0,11 °/°	0,12 °/°	0,13 °/°	0,14 °/°	0,15 °/°
	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C
3,150	15.0	14,9	14,8	14,7	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2	14,1	11,0	13,9	13,8	13,7	13,6
3,149	15,3	15,2	15,1	15,0	14,9	14,8	14,7	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2	14,1	14,0	13,9
3,148	15,6	15,5	15,4	15,3	15,2	15,1	15,0	14,9	14,8	14,7	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2
3,147	16,0	15,9 / 15,8	15,7	15,6	15,5	15,4	15,3	15,2	15,1	15,0	14,9	14,8	14,7	14,6	14,5
3,146	16,3	16,2	16,1 / 16,0	15,9	15,8	15,7	15,6	15,5	15,4	15,3	15,2	15,1	15,0	14,9	14,8
3,145	16,6	16,5	16,4 / 16,3	16,2	16,1	16,0	15,9	15,8	15,7	15,6	15,5	15,4	15,3	15,2	15,1
3,144	16,9	16,8	16,7	16,6 / 16,5	16,4	16,3	16,2	16,1	16,0	15,9	15,8	15,7	15,6	15,5	15,4
3,143	17,2	17,1	17,0	16,9	16,8 / 16,7	16,6	16,5	16,4	16,3	16,2	16,1	16,0	15,9	15,8	15,7
3,142	17,5	17,4	17,3	17,2	17,1 / 17,0	16,9	16,8	16,7	16,6	16,5	16,4	16,3	16,2	16,1	16,0
3,141	17,8	17,7	17,6	17,5	17,4	17,3 / 17,2	17,1	17,0	16,9	16,8	16,7	16,6	16,5	16,4	16,3
3,140	18,1	18,0	17,9	17,8	17,7	17,6 / 17,5	17,4	17,3	17,2	17,1	17,0	16,9	16,8	16,7	16,6
3,139	18,4	18,3	18,2	18,1	18,0	17,9	17,8 / 17,6	17,6	17,5	17,4	17,3	17,2	17,1	17,0	16,9
3,138	18,7	18,6	18,5	18,4	18,3	18,2	18,1 / 18,0	17,9	17,8	17,7	17,6	17,5	17,4	17,3	17,2
3,137	19,0	18,9	18,8	18,7	18,6	18,5	18,4	18,3 / 18,2	18,1	18,0	17,9	17,8	17,7	17,6	17,5
3,136	19,3	19,2	19,1	19,0	18,9	18,8	18,7	18,6 / 18,5	18,4	18,3	18,2	18,1	18,0	17,9	17,8
3,135	19,6	19,5	19,4	19,3	19,2	19,1	19,0	18,9	18,8 / 18,7	18,6	18,5	18,4	18,3	18,2	18,1
3,134	19,9	19,8	19,7	19,6	19,5	19,4	19,3	19,2	19,1	19,0 / 18,9	18,8	18,7	18,6	18,5	18,4
3,133	20,2	20,1	20,0	19,9	19,8	19,7	19,6	19,5	19,4	19,3 / 19,2	19,1	19,0	18,9	18,8	18,7
3,132	20,5	20,4	20,3	20,2	20,1	20,0	19,9	19,8	19,7	19,6	19,5 / 19,4	19,3	19,2	19,1	19,0
3,131	20,8	20,7	20,6	20,5	20,4	20,3	20,2	20,1	20,0	19,9	19,8	19,7 / 19,6	19,5	19,4	19,3
3,130	21,1	21,0	20,9	20,8	20,7	20,6	20,5	20,4	20,3	20,2	20,1	20,0	19,9 / 19,8	19,7	19,6
3,129	21,4	21,3	21,2	21,1	21,0	20,9	20,8	20,7	20,6	20,5	20,4	20,3	20,2 / 20,1	20,0	19,9
3,128	21,7	21,6	21,5	21,4	21,3	21,2	21,1	21,0	20,9	20,8	20,7	20,6	20,5	20,4 / 20,3	20,2
3,127	22,0	21,9	21,8	21,7	21,6	21,5	21,4	21,3	21,2	21,1	21,0	20,9	20,8	20,7 / 20,6	20,5
3,126	22,3	22,2	22,1	22,0	21,9	21,8	21,7	21,6	21,5	21,4	21,3	21,2	21,1	21,0	20,9 / 20,8
3,125	22,6	22,5	22,4	22,3	22,2	22,1	22,0	21,9	21,8	21,7	21,6	21,5	21,4	21,3	21,2

Bromure de fer. Dosage du Brome. — On fait dissoudre 5 gr de bromure et, après avoir acidulé par de l'acide nitrique, on précipite par un excès de nitrate d'argent. On décante plusieurs fois, on filtre, lave, dessèche, fond et pèse. On prend environ 2 gr du mélange de bromure et chlorure fondu, on les place dans un tube de verre ou de porcelaine qu'on chauffe au rouge, en y faisant passer un courant de chlore qui transforme le bromure en chlorure d'argent :

$$(AgBr + AgCl) \times 1.796 = Br$$

II. — On dissout 20 gr de bromure de fer dans un récipient de 200 cm³, on remplit jusqu'à la marque et on filtre. On prélève 50 cm³ de la liqueur filtrée qu'on dilue à 200 cm³ avec de l'eau et on prélève 10 cm³ de la solution qui correspondent à 0gr 25 de bromure de fer. On y ajoute 80 à 100 cm³ d'eau et une petite quantité de zinc en poudre bien exempt de chlore. On fait bouillir ensuite pendant dix à quinze minutes et l'on titre après refroidissement au moyen d'une solution déci-normale de nitrate d'argent. Le nombre de centimètres cubes de liqueur argentique employé $\times$ 3,2 = Br (+ Cl).

III. — 0gr 25 de bromure de fer sont précipités avec une solution d'acide nitrique et un excédent de solution déci-normale d'argent; on titre alors cet excédent avec une solution de rhodanammonium. On emploiera la méthode I pour le contrôle des essais.

Pour les essais courants, on emploiera les méthodes II et III, qui sont beaucoup plus rapides et très suffisantes, la petite quantité de chlore contenue dans le bromure de fer étant à peu près constante.

Titrage du fer dans le bromure de fer. — 0gr 5 de bromure de fer sont dissous dans la quantité d'eau juste suffisante, acidulés avec de l'acide chlorhydrique (et non de l'acide nitrique), et oxydés avec du Brome. On chasse l'excédent de Brome par ébullition, on précipite le fer par l'ammoniaque, on sèche et on pèse.

Sel de Brome « Bromsalz ». — Mélange de bromure et de bromate.

25 gr du mélange sont dissous dans 500 cm^3 d'eau (100 cm^3 = 5 gr), titrés avec une solution déci-normale d'acide sulfurique. On détermine ainsi la teneur en Na OH. La teneur en bromure de sodium et chlorure de sodium est déterminée comme dans le bromure de fer, en évitant cependant d'aciduler avec l'acide nitrique, en raison de la présence des bromates ($NaBrO^3$).

On détermine le pourcentage en bromates par la solution déci-normale d'hyposulfite de soude, sur 10 cm^3 de la liqueur correspondant à 0^{gr} 5 de sel, auxquels on a ajouté un excès d'iodure de potassium et d'acide sulfurique dilué.

On détermine la teneur en eau sur 10 gr du mélange placés dans un verre de montre et desséchés à 110°, ou bien, on fond 10 gr du sel dans un creuset de platine, l'eau et l'oxygène sont chassés. Il suffit de déterminer la perte en oxygène par un titrage à l'argent avant et après la fusion. Avant calcination, le nitrate d'argent ne précipite que le bromure, après la calcination le Brome est précipité en totalité.

CARACTÈRES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU BROMÉ

Le poids spécifique du Brome pur est 3,187 à 0° (eau = 1). Son point d'ébullition est 63°; il émet déjà des vapeurs à la température ambiante. Sa densité de vapeur est égale à 5,53 (air = 1) ou bien 79,7 (H = 1).

C'est un liquide lourd, rouge brun vu en masse, et rouge hyacinthe sous une faible épaisseur.

Il émet, à la température ordinaire, des vapeurs rutilantes, analogues aux vapeurs nitreuses, très irritantes et douées, comme ces dernières, d'une puissante action corrosive.

En raison de sa grande affinité pour les métaux on ne le rencontre jamais à l'état libre dans la nature mais en combinaison avec la soude, la potasse et la magnésie, comme le chlore qu'il accompagne toujours.

En *Amérique* et principalement au *Mexique*, on le trouve

combiné à l'argent dans un minerai appelé *Embolite* (Ag Cl + Ag Br).

On l'a signalé dans le charbon de terre, c'est d'ailleurs ce qui explique sa présence dans les eaux résiduaires des usines à gaz à côté de chlorure d'ammonium.

Il se solidifie à la température de — 7° 3 en une masse cristalline rouge brun, formée de paillettes d'un faible éclat métallique, de cassure conchoïdale. Sa coloration grise, due probablement à l'influence de l'humidité, et sa formation cristalline rappellent beaucoup celles de l'iode.

La présence du chlore abaisse considérablement son point de congélation, qui descend jusqu'à — 15°.

Le Brome est assez soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge brun.

1.000 parties d'eau dissolvent environ 31,63 de Brome. Le poids spécifique de cette dissolution est alors de 1,02367.

Si on refroidit cette eau bromée au-dessous de 0°, il se forme un hydrate répondant à la formule $Br^2 + 10H^2O$, en forme d'octaèdres, d'une couleur rouge hyacinthe, ou une masse de cristaux feuilletés qui, d'après Loewig, contient 45,5 % de Brome, et qui ne se liquéfie qu'aux environs de 15°.

Le Brome est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré en donnant un bibromure $HClBr^2$ avec un dégagement de chaleur plus grand que dans la formation de l'hydrate.

Cette combinaison se décompose facilement.

100 cm³ d'HCl, de poids spécifique 1,153, dissolvent à 12° 3gr 64 de Brome.

	5°	10°	15°	20°	30°
Brome dissous . .	3gr 6	3gr 327	3gr 226	3gr 208	3gr 126

L'acide sulfurique à 64° ne dissout que des traces de Brome, c'est pourquoi on recouvre d'une couche de cet acide le Brome que l'on veut conserver.

Le Brome se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone en donnant une coloration variant du rouge orangé au brun foncé.

Ces solutions sont instables; en effet, le Brome déplace

lentement l'hydrogène de ses combinaisons organiques en donnant naissance à de l'acide bromhydrique.

Le Brome s'unit avec dégagement de chaleur, au soufre, au phosphore, à l'arsenic, à l'antimoine, au zinc.

Cette réaction est extrêmement violente avec le potassium, cependant, avec le sodium, la combinaison a lieu sans aucune réaction apparente.

Le Brome se combine facilement avec les métaux lourds. Il ne s'unit pas directement à l'oxygène et au gaz carbonique. Avec l'hydrogène, la combinaison directe des deux éléments se produit avec dégagement de chaleur, mais dans ce cas, l'acide bromhydrique formé brûle avec formation d'acide hypobromeux (BrOH) et bromique (BrO^3H).

Le fait que le Brome émet des vapeurs à la température ambiante en rend la manipulation très dangereuse pour l'homme. Ces vapeurs tendent à détruire les muqueuses de l'appareil respiratoire en provoquant un catarrhe profus et une abondante sécrétion pituitaire. Un séjour un peu prolongé au milieu de ces vapeurs même diluées, peut provoquer une hémorragie suivie de mort.

Les vapeurs de Brome s'attaquent également aux yeux; elles corrodent les blessures dont elles rendent la guérison considérablement plus pénible.

Mis sur la peau, le Brome provoque immédiatement la formation de plaies purulentes extrêmement difficiles à guérir.

Emplois du Brome. — Les emplois du Brome sont des plus variés.

Dans les laboratoires, on l'utilise pour les analyses chimiques de préférence au chlore, en raison de son action énergique.

Dans l'analyse minérale, on l'emploie pour dissocier les minerais de ferro-chrome, les sulfates métalliques, dans les analyses des alliages de la petite monnaie, du bronze phosphoreux, et aussi pour la séparation du nickel et du cobalt.

Dans l'industrie des métaux nobles, on l'emploie pour la purification du platine, sur lequel il n'exerce aucune action. En raison de son grand pouvoir oxydant, on l'em-

ploie dans la fabrication du bleu de Berlin et du permanganate.

L'industrie des produits pharmaceutiques et photographiques en consomme des quantités considérables, sous forme de bromure de potassium, de sodium, d'ammonium, de cadmium, etc.; il entre dans la fabrication de la pipérarine, novocaïne, stovaïne, veronal, dionine, bromural, etc.

Dans la fabrication des matières colorantes dérivées de l'aniline, on l'emploie à la place de l'iode, dont le prix est beaucoup plus élevé.

La matière colorante appelée « éosine » est un dérivé de la résorcine, très riche en Brome.

Le Brome employé dans la fabrication des matières colorantes doit être exempt de chlore, dont la présence atténue l'éclat et le brillant de la couleur obtenue.

Le Brome combiné au cyanogène est employé pour l'extraction de l'or.

C'est un désinfectant plus énergique que le chlorure de chaux; en effet 4 gr de Brome suffisent pour désinfecter parfaitement un espace de 1 m^3.

TECHNIQUE DU REMPLISSAGE DES FLACONS DE BROME

Le Brome vendu dans le commerce est contenu dans des flacons de verre bleu à parois épaisses, d'une contenance de 2^{kg} 500 et de 3^{kg} 750, soigneusement fermés avec des bouchons de verre rodés au sable.

Le remplissage et le bouchage de ces flacons offrent de grandes difficultés en raison des quantités de vapeurs qui s'en dégagent et incommodent le personnel employé à ce travail.

L'appareil représenté ci-contre (fig. 24), et dont la description suit, remédie à ce grave inconvénient et permet le remplissage automatique des flacons sans aucune gêne pour le préparateur.

Le Brome sortant du serpentin condensateur de l'appareil à raffiner, s'écoule dans le vase de Wolff, où il se sépare de l'eau entraînée et se rend par le tube T dans le réservoir R. Par le siphon S préalablement amorcé au

moyen de l'ajutage A, il s'écoule par l'intermédiaire du robinet O dans le ballon de verre V d'une contenance de 2 litres environ, portant deux traits de jauge, l'un correspondant à 2kg 500 de Brome, et l'autre à 3kg 750. Lorsque le ballon a reçu la quantité voulue de Brome, on ferme le robinet O et on ouvre le robinet I qui se trouve à la partie inférieure du ballon, sous lequel on a placé, au préalable, un flacon vide, au moyen du levier L. On ferme ensuite le robinet I et on ouvre O, on remplit à nouveau le ballon jusqu'au trait de jauge pour le vider ensuite dans un nouveau flacon.

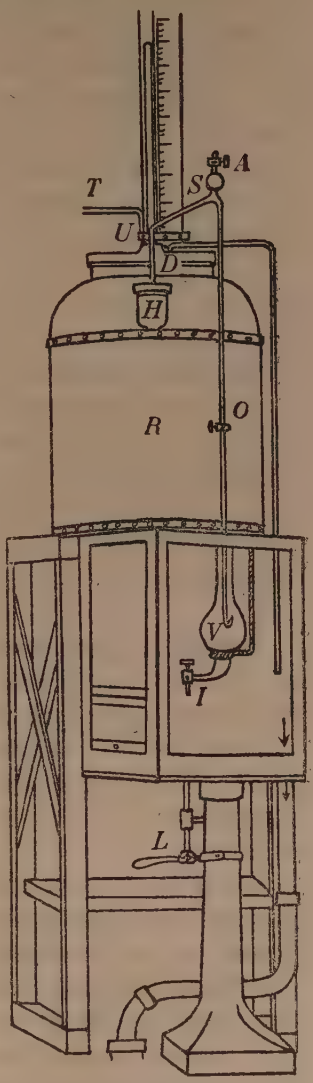

Fig. 24.
Appareil pour le remplissage des flacons de Brome.

Le réservoir R est en grès vernissé ou en lave, cimenté dans un cylindre en tôle rivée. Il est muni de deux ouvertures cylindriques H et D. Une troisième ouverture, U, placée au milieu du couvercle soigneusement luté, porte un tube de verre fermé à son extrémité supérieure, et dans lequel se meut un index muni d'un petit flotteur de verre.

Lorsque le réservoir R est vide, la partie supérieure de l'index correspond au trait O de l'échelle placée derrière le tube et attachée au couvercle.

Cette échelle porte une série de divisions indiquant la quantité correspondante de Brome et le nombre de flacons. Cette disposition permet de se rendre compte à tout instant de la production et le contrôle du nombre de flacons remplis pendant un temps donné.

La contenance du réservoir est de 300 à 400 kg.

Un des grands avantages de cet appareil est de ne pas émettre de vapeurs nuisibles. A cet effet, la partie inférieure est constituée par une cage de verre dont le fond est formé d'une dalle de lave. Cette cage est mise en communication avec la cheminée de l'usine par une canalisation de grès. Cette disposition permet l'aspiration et l'évacuation des vapeurs au fur et à mesure qu'elles se forment. Un tube de verre coudé deux fois se rend de la partie supérieure du réservoir dans la cage de verre et sert de trop-plein dans le cas de débordement du réservoir.

L'entrée et la sortie des flacons, ainsi que l'ouverture du robinet du ballon, s'exécutent par une fenêtre à guillotine pratiquée dans une des parois de la cage de verre et commandée par le levier L.

Les flacons remplis sont bouchés à l'aide de bouchons de verre soigneusement rodés, légèrement enduits de glycérine, la partie supérieure du goulot est recouverte de cire à cacheter, puis le bouchon est coiffé d'un chapeau d'argile humide, protégé lui-même par une cape de papier parchemin.

Données commerciales concernant la vente et l'expédition du Brome en Allemagne. — En Allemagne, les expéditions à l'étranger se font par caisses de 12 flacons renfermant chacun 3^{kg} 750 de Brome. Ces caisses ont 48 cm de largeur, 59 cm de longueur et 36^{cm} 5 de haut. Elles sont composées de 5 pièces de bois ajustables et de 12 compartiments.

Les flacons sont placés sur une couche de *Kieselguhr* et tous les interstices entre les flacons et les parois de la caisse en sont remplis. Cette substance sert à maintenir convenablement les flacons, elle forme une sorte de matelas élastique qui les préserve des chocs, elle a pour but aussi d'absorber éventuellement le Brome qui viendrait à s'écouler d'un flacon brisé au cours du transport.

Chaque caisse renferme en moyenne de 15 à 20 kg de *Kieselguhr*, quantité suffisante pour absorber tout le Brome d'un flacon; elle est munie de poignées de fer et de bandes de feuillard.

Le prix de revient de cette caisse est assez élevé : pour

1 kg de Brome, il est de 0 mk 20 pour l'emballage seul, non compris le flaconnage et la main-d'œuvre.

Pour les expéditions à l'intérieur, on remplace le *Kieselguhr* par des cendres de lignite qui possèdent un grand pouvoir absorbant. Les caisses ne comportent alors que 4 flacons de 2^{kg} 500 ou de 3^{kg} 750.

Les dimensions de ces caisses sont :

Longueur, 30 cm; largeur, 30 cm; hauteur, 31^{cm} 5.

Comme il n'est pas nécessaire d'employer des planches ajustables, l'emballage ne revient plus qu'à 0 mk 14 par kg de Brome.

Un wagon de chemin de fer de 10 tonnes contient à pleine charge 111 caisses du type employé pour les expéditions à l'étranger, renfermant 4.995 kg de Brome, et 267 caisses pour les expéditions à l'intérieur du pays, renfermant 4.005 kg de Brome.

CHAPITRE II

Le Brome est extrêmement répandu dans la nature. Il existe dans l'eau des mers et ses sels très solubles se concentrent dans les eaux résiduaires des marais salants.

Les différents gisements salins que l'on rencontre sur tous les points du globe, et qui proviennent d'anciennes mers, en renferment des quantités considérables, tel le gisement de Stassfurt qui constitue le pivot de l'étonnante fortune industrielle de l'Allemagne.

Beaucoup d'eaux minérales athermales, qui ont pour origine la lixiviation de bancs salins, renferment aussi du Brome.

Je citerai parmi celles-ci les eaux de Salins du Jura, de Miserey-Besançon, de Salies-de-Béarn, de Bourbonne, de Bourbon-Lancy, de Cauterets, de Biarritz, etc.

Le Brome se rencontrerait même, d'après MARCHAND, dans l'eau de pluie, dans la neige, les algues et les végétaux d'eau douce en renferment des traces.

Toutes les plantes marines renferment du Brome, les poissons, les crustacés marins en recèlent des quantités appréciables. Le salpêtre du Chili, à côté de quantités importantes d'iode, en contient des traces; KULMAN l'a signalé dans les phosphorites; il existe, combiné à l'argent, au Mexique et au Chili.

La Lorraine possède un immense gisement salin, qui, contrairement à celui de Stassfurt, se divise en un grand nombre de bancs. Il prend son origine dans un golfe appelé par les géologues : golfe de Dieuze, qui communiquait autrefois avec la mer par un étroit goulet.

Les bancs de sels qui s'irradient à travers le terrain keupérien du Jura et du Doubs ont également la même origine.

Les tableaux ci-dessous donnent la composition comparée des eaux salées de Salins du Jura, Miserey-Besançon et Salies-de-Béarn.

Chlorures et Bromures.

	SALINS DU JURA	MISEREY-BESANÇON	SALIES-DE-BÉARN
Éléments minéralisateurs des sources salées (par litre).			
Densité à l'aréomètre	3°6	24°	24°
Chlorure de sodium . . .	22gr 745	283gr 800	229gr 254
— de magnésium .	0 876	2 428	6 792
— de potassium. .	0 246	0 917	0 354
Bromures.	0 031	0 118	0 473
Éléments minéralisateurs des eaux mères (par litre).			
Chlorure de sodium . . .	168gr 040	234gr 681	223gr 325
— de potassium. .	6 20	21 496	55 09
— de magnésium .	60 008	51 463	155 203
Bromures.	2 842	2 250	10 00

Ces analyses indiquent nettement que ces eaux ont pour origine la lixiviation d'un banc salin dont la surface est formée, comme à Stassfurt, d'un mélange de sel gemme et de composés potassiques et magnésiens.

Ces trois gisements, en particulier, constituent une immense réserve de Brome, de potasse et de magnésie immédiatement utilisable, soit par une exploitation rationnelle et scientifique des eaux salées, soit comme cela a été fait à Stassfurt, en recherchant, par des sondages, le banc de sel qui est à leur origine.

Je dirai à ce sujet quelques mots de l'industrie de Stassfurt qui date de onze siècles environ.

Il existe dans cette région trois courants salins, dont l'un se dirige vers Halle, puis vers Salz et va, de là, jaillir à Süldorf près de Magdebourg, l'autre se dirige sur Stassfurt et le troisième sur Ascherleben.

Pendant des siècles, les eaux obtenues par des forages constituaient exclusivement la matière première de la fabrication du sel. Ce n'est qu'en 1840, devant le déve-

loppement considérable de l'industrie saunière en Allemagne, qu'on entreprit de rechercher la couche de sel elle-même par des forages et des puits, à Stassfurt, à Erfurth, ainsi que dans le bassin de Magdebourg-Halberstadt.

On trouva une première couche de sel bigarré qu'il fallut éliminer. Ce sel, inutilisable à l'époque, était appelé sel de déblai (*Abraumsalz*). Il servait à remblayer les galeries. C'était un mélange de composés magnésiens et potassiques. Quelques années plus tard, un éminent chimiste, H. Rose, en entreprit l'étude, il en détermina la teneur en potasse et en fit connaître la valeur agricole.

C'est à la même époque que Reichardt signala la présence du Brome dans les sels de déblai.

Depuis plus de trente ans déjà, l'extraction des sels de potasse était pratiquée en France dans les salins du Midi. On les obtenait, à côté du sulfate de soude, des dernières eaux mères de la fabrication du chlorure de sodium, par une ingénieuse méthode due à Balard, et basée sur les différences de solubilité des différents sels. On ne prévoyait pas encore, il est vrai, à cette époque, l'importance de la potasse, au point de vue agricole, mais on entrevoyait l'extinction de la plus grande partie des fours à sulfate de soude et la suppression des importations de potasse d'Amérique et de Russie. C'est alors que la découverte des gisements potassiques de Stassfurt vint anéantir toutes ces espérances. L'usine de Salindres dut donc renoncer à poursuivre la fabrication de la potasse et celle du Brome qui en dérivait.

Depuis cette époque, et actuellement encore, les premières eaux mères de cristallisation du chlorure de sodium aux salins du Midi sont en grande partie inutilisées, elles pèsent 27° B. environ et contiennent une quantité de Brome correspondant à 700 ou 800 gr par mètre cube.

Les chimistes n'ont pas toujours été d'accord sur la teneur en Brome de l'eau des mers. Cela tenait à l'imperfection des méthodes d'analyse. Les recherches précises de Berglund ont montré que la quantité de Brome contenue dans les océans, était sensiblement la même pour tous, elle est voisine de 70 milligr par litre. Tout récemment, Chelle a repris la question et a pu faire sur ce point

de nouvelles déterminations, très rigoureuses, par l'emploi de sa méthode de dosages colorimétrique, que j'aurai l'occasion d'exposer plus loin.

Il a ainsi établi, pour chaque échantillon d'eau marine, le rapport :

$$\frac{1.000\ Br}{Cl}$$

Il résulte de ses déterminations que ce rapport est d'une grande constance, il n'oscille qu'entre des limites comprises seulement entre les chiffres 2,9 et 3,8. Il montre que le Brome des différentes mers examinées, représente environ les trois à quatre millièmes de la quantité totale de chlore. Que ce rapport est très constant pour une mer donnée, malgré la différence, soit en surface, soit en profondeur, des endroits de prélèvement; qu'à l'encontre de l'iode, le Brome n'existe dans l'eau des mers que sous forme de bromure et non sous la forme de composés organiques.

La teneur en Brome des différents échantillons analysés par Chelle, était, en moyenne, de 70 à 80 milligr par litre.

Pour doser le Brome dans l'eau des mers, j'ai employé la méthode suivante : on opère sur 5 ou 6 litres. La quantité de chlore est toujours supérieure de beaucoup à celle du Brome, surtout dans l'eau de la mer. Aussi, cherche-t-on à produire une solution aussi concentrée que possible en Brome.

On évapore l'eau au fur et à mesure dans une capsule de porcelaine, après l'avoir alcalinisée, si besoin en est, par une solution de carbonate de soude pur, et on réduit au quart environ du volume primitif. On filtre et on essore à la trompe les sels précipités qu'on lave avec une petite quantité d'eau. On évapore à nouveau jusqu'à commencement de cristallisation et on verse la solution dans 3 volumes d'alcool absolu qui précipite la presque totalité des chlorures et des sulfates; on filtre après douze heures, on essore et on lave les sels avec de l'alcool à 95°.

La solution alcoolique contient tout le Brome et un grand excès de chlore, on y ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse et on distille, on a soin d'ajouter quelques morceaux de pierre ponce, ou de mé-

nager une légère rentrée d'air par un tube capillaire au sein du liquide, pour éviter les soubresauts pendant la distillation.

Le résidu aqueux est concentré une seconde fois jusqu'à commencement de cristallisation, précipité par l'alcool absolu, distillé comme précédemment. Cette opération est répétée cinq ou six fois, selon la teneur en sels.

Le résidu de la dernière opération est évaporé à siccité, et légèrement fritté dans une capsule de platine pour détruire la matière organique. On reprend ensuite le résidu par la plus petite quantité d'eau possible, on filtre et acidule par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. S'il y a de l'iode, on le met en liberté avec quelques gouttes d'une solution de nitrite de potasse pur, et on le sépare soit avec du chloroforme ou du sulfure de carbone, soit par évaporation.

La solution, privée d'iode, sert au dosage du Brome, elle est légèrement alcalinisée par du carbonate de soude. On y ajoute deux gouttes d'une solution saturée de sucre, on évapore à siccité et, pour décomposer le sucre et le nitrite, on calcine légèrement.

L'addition de sucre facilite la décomposition du nitrite, à une température assez basse, pour ne pas craindre les pertes du Brome. Le résidu est à nouveau repris par un peu d'eau. On acidule légèrement par $SO^4 H^2$ et on y titre le Brome par une des méthodes suivantes :

Méthode de Bunsen. — Cette méthode repose sur la décomposition des bromures par le chlore, selon l'équation :

$$KBr + Cl = KCl + Br$$

La solution de Bromure doit être incolore; il est, en effet, nécessaire d'observer la coloration jaune qui se forme lors de la mise en liberté du Brome.

On introduit l'eau de chlore goutte à goutte, le Brome est chassé par ébullition et la solution devient à nouveau incolore. On s'arrête au moment où l'addition d'une goutte d'eau de chlore ne donne plus de coloration.

On établit le titre de la solution de chlore à l'aide de bromure de potassium pur et desséché à 170°.

Pendant le titrage, il est nécessaire de préserver l'eau de chlore de la lumière en entourant la burette avec du papier noir. On prend aussi la précaution d'approcher l'extrémité de la burette aussi près que possible de la solution chaude pour éviter les pertes de chlore.

Méthode de Carnot. — On ajoute à la solution finale obtenue, qui renferme les halogènes, du sulfure de carbone et quelques centimètres cubes d'une solution de nitrite de potasse pur, puis quelques gouttes d'acide sulfurique pur, on agite vivement et on laisse reposer. On élimine la totalité de l'iode par deux ou trois épuisements au sulfure de carbone. On dose l'iode s'il y a lieu, par une solution décinormale d'hyposulfite de soude.

Dans la solution privée d'iode et de sulfure de carbone, placée dans une boule à robinet, on ajoute une solution d'acide chromique à 10 % et quelques centimètres cubes d'acide sulfurique étendu, on ferme la boule et on assujettit le bouchon à l'aide d'une ficelle. On porte au bain-marie pendant une heure. Dans ces conditions, les bromures sont décomposés. Après refroidissement, on épuise la liqueur par du chloroforme pur qu'on reçoit dans une solution renfermant un excès d'iodure de potassium; on titre ensuite l'iode libéré par une solution d'hyposulfite déci-normale, il suffit de multiplier le nombre de centicubes employé par le facteur 0,80 pour connaître le poids du Brome.

J'ai appliqué ces méthodes de dosage à des échantillons d'eau de mer prélevés : 1° sur les bords de l'étang de Berre; 2° à 2 milles au large du phare des Baleines, à la pointe nord de l'île de Ré; 3° à 1 mille à l'ouest de l'archipel d'Ouessant; 4° au nord de l'archipel des Glénans; 5° à la pointe de la presqu'île de Penn-Land, en face de l'île de Bréhat, à droite du Sillon du Talbert, entre la rivière de Tréguier et le Trieux.

La densité de ces différents échantillons, à 15°, oscillait entre 3° B^{é} et 3° 8 B^{é}. La teneur en Brome, de 0^{gr} 6 à 0^{gr} 7.

Aux Martigues, existent de nombreux étangs salés, et, parmi ceux-ci, l'étang de Lavalduc, séparé de la mer

depuis des siècles, s'était complètement asséché il y a environ soixante ans, en abandonnant des quantités considérables de sel, qui furent l'objet d'une exploitation intense pendant plusieurs années. Des rouliers venaient l'été dans le Midi, transportant du centre de la France sur leurs voitures des marchandises diverses et retournaient chez eux avec des chargements de sel. A la fin de cette immense récolte, la Compagnie des salins du Midi fit ouvrir un canal de communication avec la mer, afin de remplir ce merveilleux marais salant naturel, mais à l'encontre de toutes les prévisions, et depuis cette époque déjà lointaine, malgré le souffle brûlant du mistral, le niveau de l'eau n'a pas varié sensiblement. Depuis plusieurs années d'importants travaux de drainage y déversent journellement des quantités considérables d'eau douce.

Un échantillon d'eau prélevé au centre de cet étang, dans le courant de l'année 1918, avait une densité de 3,8 et renfermait 0^{gr} 12 de Brome par litre, soit environ le double de la quantité contenue dans l'eau des mers. Ceci s'explique par ce fait, qu'au cours de la concentration primitive des eaux, les bromures plus solubles que le chlorure de sodium sont restés dissous dans les dernières eaux mères rassemblées au fond de l'étang. Elles se sont trouvées à nouveau diluées lors du remplissage, et sans influer sensiblement sur la densité de l'eau de mer, elles en ont augmenté du double la teneur en Brome.

Toutes les méthodes employées dans l'industrie du Brome, et que j'ai décrites au chapitre précédent, ont pour base l'action du chlore ou de l'électricité sur les eaux mères magnésiennes, en Allemagne, et sur les eaux mères des marais salants en Amérique, le Brome libéré est ensuite entraîné par un courant de vapeur.

La quantité de vapeur utilisée pour élever la température de ces lessives à 100°, nécessaire pour l'entraînement du Brome, n'est pas négligeable; en effet, 1 kg de vapeur à la pression atmosphérique renferme 637 calories, si la température de l'eau est égale à t, chaque kilo de vapeur lui communiquera une quantité de calories égale à $637 - t$.

Pour réchauffer 100 kg d'eau de 20°, il faut lui insuffler 3^{kg} 330 de vapeur, pour la réchauffer de 60°, il en faut

10kg 750, et pour la réchauffer de 90°, il faut en insuffler 16kg 800.

Si nous nous proposions d'extraire par ce procédé les 60 gr de Brome que contiennent 1.000 kg d'eau de mer, en supposant que la température de cette eau soit de 10°, nous devrions lui fournir, pour l'amener à 100°, 168 kg de vapeur.

Or, s'il est admis qu'un bon générateur à vapeur moderne peut donner 10 kg de vapeur par kilo de charbon, nous devrons donc brûler 16kg 800 de ce combustible pour produire la quantité de vapeur nécessaire.

En tenant compte des pertes, il ne faut pas tabler sur un rendement supérieur à 50 gr de Brome pour 1.000 kg d'eau de mer.

Pour produire 1 kg de Brome dans ces conditions, il faudrait mettre en œuvre 20 mc3 d'eau de mer et brûler près de 500 kg de charbon.

Ce procédé, on le conçoit, ne peut pas être appliqué industriellement pour le traitement des eaux faiblement bromurées.

Méthode physico-chimique d'extraction et de concentration du Brome. — La méthode suivante est applicable à toutes les eaux bromurées et en particulier aux eaux bromurées faibles dont le type est l'eau de la mer. Elle est basée sur la facile diffusibilité dans l'air du Brome en dissolution dans l'eau.

Si l'on fait passer un courant d'air dans de l'eau, tenant en dissolution du Brome, l'air s'empare du Brome et la coloration de la solution disparaît d'autant plus vite que la quantité d'air insufflée est plus grande.

L'appareil qui m'a servi à déterminer le volume d'air nécessaire pour l'entraînement du Brome contenu dans un volume déterminé d'eau de mer, est composé d'un ballon à fond plat de 2 litres fermé par un bouchon percé de deux trous, un tube de verre de 5 mm de diamètre plonge dans le liquide jusqu'à 1 cm du fond du ballon, dans l'autre pénètre un tube deux fois recourbé à angle droit aboutissant à deux petits flacons laveurs renfermant une solution de soude caustique, l'air était produit par une soufflerie ou une trompe aspirante.

Dans 1.000 cm³ d'eau de mer renfermant 0gr 065 de Brome libre, j'ai fait passer différents volumes d'air pendant une heure.

J'ai consigné dans le tableau suivant les résultats obtenus :

	VOLUME D'AIR insufflé pendant une heure	QUANTITÉ de Brome entraîné
1.000 cm³ eau de mer ou 1 vol. renfermant 0,065 de Brome libre.	10 volumes	0gr 007
	20 —	0 015
	40 —	0 027
	60 —	0 038
	75 —	0 051
	85 —	0 052
	100 —	0 056

On constate qu'un volume d'air entraîne environ 1 % du Brome contenu dans un volume d'eau de mer. Cette proportion se maintient jusqu'à 75 ou 80 volumes d'air pour 1 volume d'eau.

A partir de 80 volumes, il faut un temps extrêmement long, et un volume d'air considérable, pour entraîner les dernières traces de Brome qui sont énergiquement retenues.

On voit également que la proportion d'air la plus avantageuse se trouve comprise entre 75 et 85 volumes.

J'ai recherché si la vitesse de l'air insufflé n'influait pas sur la durée de l'expérience. Dans 1.000 cm³ d'eau de mer renfermant 0gr 065 de Brome libre, j'ai fait passer 80 litres d'air en trente minutes, en vingt minutes, en dix minutes et en cinq minutes :

	VOLUME D'AIR	TEMPS	BROME ENTRAINÉ
1.000 cm³ eau de mer renfermant 0,065 Brome libre ou 1 volume.	80	30′	0gr 052
	»	20′	0 052
	»	10′	0 051
	»	5′	0 040

Le résultat le plus favorable est donc celui obtenu en dix minutes.

Tous les dosages précédents ont été faits par la méthode colorimétrique de Chelle.

Le réactif indiqué par cet auteur est le plus sensible et

le plus sûr pour doser des traces excessivement faibles de Brome avec une très grande précision.

On le prépare en ajoutant 10 cm³ d'une solution de fuchsine au 1.000e à 10 cm³ d'acide sulfurique au 20e en volume.

Au bout d'une heure, le mélange est décoloré et prêt pour l'emploi, il est inaltérable.

Il se colore en jaune avec le chlore libre, en rouge violet avec le Brome. La matière colorante est soluble dans le chloroforme.

Le dosage du Brome se fait de la façon suivante :

Les solutions des deux flacons laveurs renfermant le Brome sont mélangées, puis on y ajoute quelques gouttes de bisulfite de soude pour réduire les composés oxygénés du Brome et, ensuite, quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur et l'on chauffe pour chasser le gaz sulfureux. On étend à 1.000 cm³ avec de l'eau distillée. On en prélève 5 cm³, on y ajoute 0cm³ 2 d'acide chlorhydrique (D = 1,18), 1 cm³ d'acide sulfurique concentré, 1 cm³ de réactif et 0cm³ 2 d'une solution à 10 % de chromate neutre de potasse; on agite après chaque addition, puis l'on ajoute 1 cm³ de chloroforme, on agite alors vivement pendant une demi-minute. Si l'eau renferme au moins 1 milligr. de Brome combiné par litre, le chloroforme se colore en violet, avec l'eau de mer il est d'un rouge violet intense.

On arrive rapidement à faire des dosages colorimétriques très exacts par comparaison avec des étalons bromurés.

Installation industrielle. — L'installation du matériel nécessaire pour l'application industrielle de ce nouveau procédé a été faite dans une usine de la côte bretonne à Penn-Lann (Côtes-du-Nord). Elle comprend une machine à vapeur à piston valve du type Corliss de 65 HP effectifs alimentée par une chaudière à vapeur de 106 m² de surface de chauffe.

Le courant d'air est engendré par un ventilateur (1) à

(1) Le ventilateur employé comme déplaceur d'air a un excellent rendement, mais pour une pression supérieure à 25 mm d'eau la force

double turbine, il peut vaincre une pression correspondant à une colonne d'eau de 1m 50 à la vitesse de 1.350 tours à la minute, le débit est de 3.200 à 3.500 m³ d'air à l'heure.

L'eau de mer est reçue dans une cuve en ciment armé, hermétiquement close, d'une capacité de 100 m³ (fig. 25), séparée par une cloison en deux compartiments, communiquant par un siphon.

La canalisation d'air en tôle soudée à l'autogène se divise en deux branches qui pénètrent par un prolongement en grès jusqu'à 25 cm du fond de chacun des compartiments de la cuve. Ces compartiments sont munis d'un faux fond perforé destiné à répartir l'air uniformément dans toute la masse du liquide.

La partie supérieure de chacun des compartiments est reliée par une canalisation K à deux séries de trois cuves de 3 m³ de capacité renfermant la lessive alcaline pour l'absorption du Brome. Elles sont munies d'un faux fond perforé. La partie supérieure de chacune d'elles communique avec le faux fond de la suivante, et l'air, privé de Brome par un barbotage successif dans ces cuves, s'échappe de la troisième dans l'atmosphère par une cheminée pourvue de plaques d'élimination, destinées à retenir les particules de lessive entraînées. Les solutions absorbantes sont des lessives de soude caustique à 4 %.

L'introduction des réactifs, acide sulfurique et hypochlorite de soude, pour le déplacement du Brome dans l'eau saline, n'était pas sans offrir de grandes difficultés. Il était, en effet, impossible de répartir ces réactifs du même coup dans toute la masse du liquide, ils auraient agi seulement sur une partie localisée de cette masse en donnant naissance à du chlorure de Brome, et l'autre partie du liquide n'aurait pas subi leur action.

J'ai résolu le problème de la façon suivante : dans le conduit *b*, débouchent deux tuyères en ébonite *c* et *d*,

---

absorbée croît dans des proportions considérables, comme le cube de la vitesse. Dans ce cas il est indiqué d'y substituer une machine soufflante à pistons, comme celle que l'on employait autrefois dans la fabrication du chlore par le procédé Weldon. Une machine d'un débit de 10.000 m³ par heure absorbe environ 15 HP pour une pression correspondant à 1m 50 d'eau.

dirigées dans le sens du courant et communiquant respectivement avec deux petites cuves de verre *e* et *f* contenant, l'une de l'acide sulfurique ou chlorhydrique et l'autre une solution d'hypochlorite alcalin. Le débit des tuyères est réglé au moyen des robinets de verre *g* et *h*, proportionnellement au volume d'eau de mer refoulé dans la cuve.

Le niveau des cuves *e* et *f* est maintenu constant, grâce à deux petits robinets flotteurs non représentés sur la

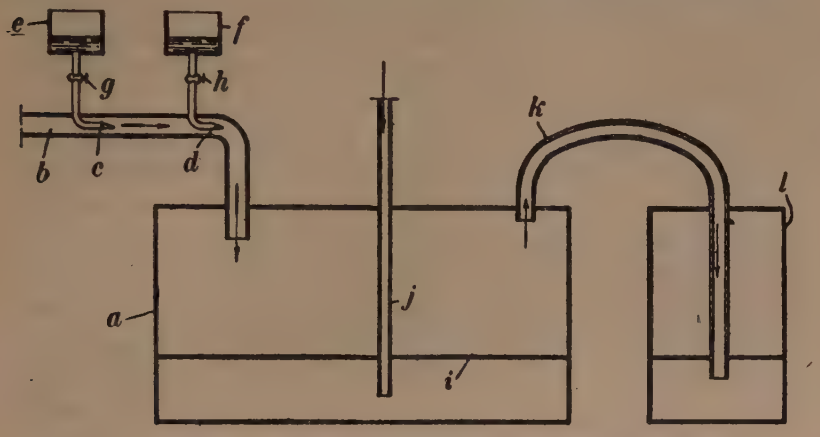

Fig. 25. — Appareil de Chamagne pour l'extraction du Brome de l'eau des mers.

figure et qui règlent automatiquement l'arrivée des réactifs provenant de deux réservoirs placés en charge. La marche de l'appareil est continue, l'eau de mer pénétrant à l'extrémité du premier compartiment et sortant presque complètement privée de Brome à l'extrémité opposée du second par l'intermédiaire d'un siphon à débit réglable.

La pompe centrifuge, d'un débit horaire de 40 m³, étant mise en marche, l'eau saline pénètre dans la cuve *a* par la canalisation *b*, mais elle reçoit, tout d'abord par la tuyère *c*, de l'acide sulfurique et par la tuyère *d* de l'hypochlorite alcalin; le chlore qui prend immédiatement naissance au contact des réactifs déplace le Brome des bromures contenus dans l'eau saline, et c'est de l'eau bromée qui pénètre ainsi dans la cuve.

Le robinet du siphon d'évacuation étant fermé, on met en marche le ventilateur. La cuve reçoit par minute environ 700 litres d'eau bromée et 54 m³ d'air.

Au bout de dix minutes elle renferme 7 m³ d'eau, dont le niveau effleure la partie inférieure des plaques perforées du faux fond des deux compartiments de la cuve *a*. A ce moment, on ouvre lentement le robinet du siphon de vidange et on en règle le débit de telle façon que la hauteur de l'eau, dans le tube de niveau placé sur la cuve *a*, se maintienne constante.

Le volume de l'eau évacué est alors égal au débit de la pompe. Des prélèvements faits de temps en temps au niveau indiquent si les réactifs sont introduits correctement.

L'eau bromée, à son passage dans le premier compartiment de la cuve, a abandonné à l'air plus de 50 % de son Brome, les dernières portions extractibles sont enlevées pendant son passage dans le second compartiment.

L'air chargé de Brome traverse alors les cuves renfermant des solutions alcalines qui fixent le Brome entraîné.

Au contact des lessives, il se forme d'abord de l'hypobromite de soude et la solution est colorée en vert jaunâtre; au bout d'un certain temps, sous l'action de l'oxygène de l'air, cette coloration disparaît et l'hypobromite est transformé en bromate de soude. Quand, dans les deux premières cuves, on atteint une concentration de 40 à 45 kg de Brome par mètre cube de lessive, l'absorption tend à se ralentir: la soude non saturée, s'étant carbonatée, voit son affinité pour les vapeurs de Brome diminuer.

L'expérience m'a démontré qu'une teneur de 50 kg de Brome par mètre cube de lessive pouvait être considérée comme une saturation limite.

Les lessives bromatées obtenues sont donc vingt fois plus riches en Brome que les eaux mères magnésiennes de Stassfurt.

Récupération du Brome des lessives. — Le Brome, entraîné par l'air, est fixé par la lessive alcaline des cuves d'absorption sous forme de composés oxygénés du Brome. On peut en récupérer directement le Brome ou en extraire les bromures.

Pour en extraire le Brome, on traite les lessives par l'acide sulfurique ordinaire, dans une cuve en lave ou en grès communiquant par sa partie supérieure avec un

serpentin de grès refroidi par un courant d'eau. Le Brome déplacé est entraîné par un jet de vapeur vive. On obtient par ce procédé un produit très pur, exempt de chlore. L'opération du raffinage qui s'impose pour le Brome préparé par les méthodes allemandes devient, dans ce cas, inutile.

Préparation du bromure de sodium. — On évapore les lessives sous le vide, jusqu'à cristallisation des sels, qu'on chauffe ensuite dans un creuset de fonte jusqu'au rouge sombre, pour réduire les bromates et détruire les matières organiques. On reprend la masse par l'eau, on neutralise la solution par de l'acide sulfurique dilué. On évapore sous le vide, le sulfate de soude, moins soluble, se sépare au cours de l'évaporation. On reçoit la solution concentrée dans des cristallisoirs en porcelaine, où elle abandonne par refroidissement de gros cristaux de bromure, on les essore à la turbine, et on les sèche dans une étuve à air chaud, à une température qui ne doit pas dépasser 100°.

*
* *

Dans les tableaux suivants j'ai consigné quelques-uns des résultats obtenus par traitement de plusieurs milliers de mètres cubes d'eau de mer par cette nouvelle technique.

Expérience de six heures.

Pompe centrifuge, débit moyen	40 m³.
Pression de vapeur dans la chaudière.	7kg 500.
Vitesse de la machine à vapeur . . .	92 tours.
Vitesse du ventilateur.	1.350 —
Débit du ventilateur	3.500 m³.
Volume d'eau utilisée pendant la durée de l'expérience.	6 × 40 = 240 m³.
Renfermant une quantité de Brome. . .	240 × 65 = 15kg 600.
Rapport du volume de l'air au volume d'eau	80.
Densité de l'eau de mer à 15°	3°6.

	VOLUME de la lessive de soude dans les cuves d'absorption	TENEUR en brome après 1 heure de soufflage	TENEUR en brome après 2 heures de soufflage	TENEUR en brome après 3 heures de soufflage	TENEUR en brome après 6 heures de soufflage
	litres	kilos	kilos	kilos	kilos
N° 1. . . .	1.000	0,720	1,520	2,320	4,720
N° 2. . . .	1.000	0,640	1,360	1,920	3,750
N° 3. . . .	500	0,400	0,720	1,040	2,180
N° 4. . . .	1.000	0,240	0,400	0,640	1,200
N° 5. . . .	1.000	0,040	0,080	0,120	0,280
N° 6. . . .	500	»	»	»	»
		2,040	4,080	6,040	12,130

Rendement : 80 %.

Expérience de sept heures.

Pompe centrifuge, débit.	40 m³.
Pression de vapeur dans la chaudière . .	8 kg.
Vitesse de la machine à vapeur.	92 tours.
Vitesse du ventilateur.	1.350 —
Débit du ventilateur	3.500 m³.
Volume d'eau utilisée pendant la durée de l'expérience	7 × 40 = 280 m³.
Renfermant une quantité de Brome. . .	280 × 65 = 18kg 200
Rapport du volume de l'air au volume de l'eau	80
Densité de l'eau de mer à 15°. . . .	3° 6.

	VOLUME de la lessive de soude dans les cuves d'absorption	TENEUR en brome des absorbeurs avant l'opération	TENEUR en brome après 7 heures de soufflage
	litres	kilos	kilos
N° 1. . . .	1.000	32,640	38,142
N° 2. . . .	1.000	32 »	36,560
N° 3. . . .	500	15,040	17,920
N° 4. . . .	1.000	30,400	32 »
N° 5. . . .	1.000	10,800	11 »
N° 6. . . .	500	4,800	4,840
		125,680	140,462

Gain réalisé en sept heures : 140kg 462 — 125kg 680 = 14kg 782.

Rendement : 80 %.

Expérience de deux heures et demie.

Pompe centrifuge, débit.	40 m³.
Pression de vapeur à la chaudière. . .	7kg 500
Vitesse de la machine à vapeur . . .	92 tours.
Vitesse du ventilateur.	1.350 —
Débit du ventilateur	3.500 m³.
Volume d'eau utilisée pendant la durée de l'expérience	40 × 25 = 100 m³.
Renfermant une quantité de Brome .	100 × 65 = 6kg 500
Rapport du volume de l'air au volume d'eau	80
Densité de l'eau de mer à 15°. . . .	3° 8.

	VOLUME de la lessive de soude dans les cuves d'absorption	TENEUR EN BROME après soufflage par mètre cube	TENEUR EN BROME des absorbeurs
	—	—	—
	litres	kilos	kilos
N° 1. . . .	1.110	1,760	1,953
N° 2. . . .	1.300	1,040	1,352
N° 3. . . .	1.000	1,040	1,040
N° 4. . . .	1.100	0,560	0,616
N° 5. . . .	1.000	»	»
N° 6. . . .	500	»	»
			4,951

A la fin de l'expérience, les absorbeurs 5 et 6 renfermaient une très petite quantité de Brome, la réaction de Chelles était positive, comme dans l'eau de mer.

Rendement : un peu inférieur à 80 %.

Expérience de quatre heures et demie.

Pompe centrifuge, débit.	40 m³.
Pression de vapeur à la chaudière. . . .	7kg 500 à 8 kg.
Vitesse de la machine à vapeur . . .	92 tours.
Vitesse du ventilateur.	1.350 —
Débit du ventilateur	3.500 m³ heure.
Volume d'eau utilisée pendant la durée de l'expérience	40 × 4,5 = 180 m³.
Renfermant une quantité de Brome. . .	180 × 65 = 11kg 700.
Rapport du volume de l'air au volume de l'eau	80.
Densité de l'eau de mer à 15°. . . .	3° 6.

	VOLUME de la lessive de soude dans les cuves d'absorption	TENEUR EN BROME après soufflage
	litres	kilos
N° 1.	1.000	3,520
N° 2.	1.000	2,560
N° 3.	500	2 »
N° 4.	1.000	1,120
N° 5.	1.000	0,160
N° 6.	500	»
		9,360

Rendement : 80 %.

Expérience de vingt-trois heures.

Pompe centrifuge, débit moyen. . . .	40 m³.
Pression de vapeur à la chaudière . .	7 kg.
Vitesse de la machine à vapeur.	92 tours.
Vitesse du ventilateur.	1.350 —
Débit du ventilateur	3.500 m³ heure.
Volume d'eau employée pendant la durée de l'expérience	23 × 40 = 920 m³.
Correspondant à une quantité de Brome égale à	920 × 65 = 59kg 800.
Rapport du volume de l'eau à l'air. . .	80.
Densité de l'eau de mer à 15°. . . .	3° 8.

	VOLUME DE LA LESSIVE contenue dans les absorbeurs	TENEUR EN BROME des lessives après 24 heures de soufflage
	litres	kilos
N° 1.	1.000	17,600
N° 2.	1.000	16 »
N° 3.	500	8,800
N° 4.	1.000	6,400
N° 5.	1.000	0,720
N° 6.	500	0,160
		49,680

Rendement un peu supérieur à 80 %.

Expérience de six heures.

Deux pompes centrifuges travaillant ensemble et fournissant un débit de. . . 80 m³.
Pression de vapeur à la chaudière. . . . 7kg 500.
Vitesse de la machine à vapeur . . . 92 tours.
Vitesse du ventilateur. . . . . 1.350 —
Débit du ventilateur . . . . . 3.500 m³ heure.
Volume de l'eau utilisée pendant la durée de l'expérience . . . . . 80 × 6 = 480 m³.
Correspondant à une quantité de Brome de. . . . . 480 × 65 = 31kg 200.
Rapport du volume de l'air au volume de l'eau . . . . . 40.
Densité de l'eau de mer à 15°. . . . 3° 6.

	VOLUME de la lessive de soude dans les cuves d'absorption	TENEUR EN BROME des lessives après 6 heures de soufflage
	litres	kilos
N° 1.	1.000	5,600
N° 2.	1.000	4,400
N° 3.	500	3,120
N° 4.	1.000	1,600
N° 5.	1.000	0,200
N° 6.	500	»
		14,920

Rendement : 45 % environ.

Pendant toute la durée de l'expérience, l'eau qui s'échappait de la cuve était encore colorée en jaune et répandait dans l'air des vapeurs de Brome qui rendaient l'atmosphère irrespirable. Le volume d'air utilisé était insuffisant pour entraîner le Brome libre.

Le rendement obtenu est bien conforme au rapport du volume de l'air à l'eau.

Expérience de sept heures.

Dans une autre série d'expériences, j'ai employé une pompe Thirion à vapeur du type « marine », d'un débit horaire de 130 m³. L'expérience a duré sept heures.

Le rapport du volume de l'air au volume de l'eau était de 30 environ.

La quantité d'eau utilisée était de 910 m³ correspondant à une quantité de Brome = 59kg 150.

Rapport du volume d'air au volume d'eau = 30.

	CONTENANCE en lessive de soude des absorptions	TENEUR EN BROME des lessives après 7 heures de soufflage
	litres	kilos
N° 1.	1.000	6,400
N° 2.	1.000	5,600
N° 3.	500	2,800
N° 4.	1.000	1,200
N° 5.	1.000	0,240
N° 6.	500	»
	Rendement : 27 %.	16,240

PRÉPARATION DE L'HYPOCHLORITE DE SOUDE

Méthode chimique. — On prépare la solution d'hypochlorite de soude en faisant agir une solution de carbonate et de bicarbonate de soude sur le chlorure de chaux à 100 volumes.

Ce dernier produit s'altérant facilement au contact de l'air, il est nécessaire d'en contrôler le titre avant l'emploi.

Dans ce but, on en prélève un échantillon moyen de 10 gr et on en fait, avec une certaine quantité d'eau, une bouillie homogène; on la délaie ensuite suffisamment pour obtenir 1 litre de solution qu'on filtre sur un double papier après un contact de quelques heures. On prélève 20 cm^3 du filtrat auxquels on ajoute un excès d'une solution d'iodure de potassium. On acidule avec de l'acide chlorhydrique dilué, le chlore mis en liberté déplace l'iode. On épuise par du chloroforme ou du sulfure de carbone et l'on titre l'iode à l'aide d'une solution déci-normale d'hyposulfite de soude.

La formule que j'ai employée pour la préparation de l'hypochlorite de soude est la suivante :

On fait réagir une solution renfermant 80 gr de carbonate de soude sec Solvay et 70 gr de bicarbonate de soude, sur une solution de 160 gr de chlorure de chaux; après filtration, on complète à un litre et on obtient une solution contenant 50 gr de chlore actif.

On peut aussi faire agir directement le chlore gazeux sur une lessive de soude caustique, mais, dans ce cas, il

faut avoir soin de bien refroidir la solution pour éviter la formation de chlorate.

Le chlore gazeux est produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse.

L'appareil générateur se compose d'une tourie de grès renforcée, renfermant un panier de même matière, amovible et percé de trous. On y introduit le bioxyde de manganèse.

Après avoir luté le couvercle avec de l'argile, on remplit à moitié le générateur avec de l'acide chlorhydrique et on facilite la réaction en le chauffant dans un bain-marie saturé de chlorure de calcium, ou sur un bain de sable.

Cet appareil donne un excellent rendement et les pertes en acide non utilisé sont à peine de 10 %.

Ces procédés exigent néanmoins l'emploi de produits chimiques coûteux et l'hypochlorite obtenu est d'un prix trop élevé comparativement à la valeur marchande du Brome.

Les méthodes électro-chimiques qui ont pris, en France, surtout dans ces derniers temps, une importance de plus en plus considérable, tendent à remplacer avec infiniment d'avantages les procédés chimiques dans l'industrie du chlore et de ses dérivés.

Depuis de nombreuses années déjà, les usines de Saint-Jean-de-Maurienne préparent, par la voie électro-chimique, les chlorates par les procédés Gall et Montlaur. Les usines de Niagara-Falls, aux États-Unis, produisent également des chlorates électro-chimiques par les procédés Blumberger et Francho el Gibbs, en utilisant une partie de la force des formidables chutes.

En Suède, en Allemagne, les usines de Betterfeld et de Rhemfelden fabriquent les dérivés oxygénés du chlore par les mêmes moyens.

Méthode électrolytique. — L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, sans emploi de diaphragmes, libère le chlore et la soude qui se combinent à nouveau pour donner naissance à de l'hypochlorite de soude.

On dispose donc, avec les eaux salines, des éléments nécessaires pour préparer électrolytiquement l'hypochlorite de soude.

La résistance au courant diminuant en raison inverse de la densité, on aura avantage, si l'on emploie l'eau de la mer comme électrolyte, d'y ajouter une certaine quantité de chlorure de sodium pour obtenir une solution saline d'une densité égale à 15° Bé. Ainsi une solution à 50 gr de sel par litre offre une résistance au courant égale à 1 ohm 50, tandis que la résistance d'une solution à 150 gr de sel correspondant précisément à 15° Bé, n'est plus que de 0 ohm 60. La résistance a donc diminué de plus de moitié, donc la quantité d'énergie électrique dépensée sera beaucoup plus faible.

On peut également, si l'on emploie l'eau de mer, la concentrer directement pour l'amener à 15° Bé et, dans ce cas, on aura avantage à utiliser un générateur spécial alimenté à l'eau de mer qui s'y concentre tout en produisant la vapeur nécessaire à la marche des appareils.

La force électro-motrice nécessaire pour vaincre la force contre-électromotrice de la solution saline est d'environ 5 volts. Un ampère-heure libère 1gr 32 de chlore sous une tension de 5 volts, 5 kilowatts libéreront donc 1kg 320 de chlore, mais pratiquement, on ne doit tabler que sur 1 kg. En effet, une petite partie du chlore naissant est détruite par les réactions secondaires et s'échappe sous la forme d'acide hypochloreux. La résistance peut aussi varier, etc., il faut donc pratiquement envisager une dépense de 6 à 7 kilowatts par kg de chlore libéré.

Dans l'industrie, on admet généralement qu'une bonne machine peut produire le cheval-vapeur pour 0f 03 de l'heure, le prix du kilowatt sera donc de 0f 04 et le prix des 7 kilowatts nécessaires pour la production de 1 kg de chlore sera de 0f 28.

Si l'on emploie un moteur à explosion utilisant des huiles lourdes comme le Diesel, le prix de revient sera plus faible encore.

La Société suisse Winterthur, qui construit ces moteurs, garantit un prix de revient du cheval-heure effectif de 0f 015 à 0f 02. Les 7 kilowatts coûteront donc dans ces conditions : $\frac{7 \times 0{,}02}{0{,}736} = 0^f\,19$. Si l'on demande l'énergie à un moteur à gaz pauvre, en se basant sur une consom-

mation normale de 0^{kg} 500 d'anthracite par cheval-heure et sur le prix ordinaire de 40 fr la tonne, le prix de revient du cheval-heure sera de 0^{f} 02 et les 7 kilowatts coûteront 0^{f} 19. Il va sans dire que la force motrice la plus économique sera la force hydraulique qui produit le kilowatt-heure à 0^{f} 006.

En résumé, le prix du kg de chlore sera :

Avec la vapeur de	0^{f} 28
Avec le Diesel de.	0 19
Avec le gaz pauvre de	0 19
Avec la force hydraulique de	0 042

D'après l'équation :

$$Cl + NaBr = ClNa + Br$$

on voit que 35^{gr} 5 de chlore libèrent 80 gr de Brome, mais pratiquement, il faut tabler sur une dépense de 450 gr de chlore pour libérer 1 kg de Brome.

58^{gr} 5 de chlorure de sodium donnent naissance à 35^{gr} 5 de chlore, il faudra donc employer 2^{kg} 500 de chlorure de sodium pur et sec pour obtenir 1 kg de chlore. Mais le chlorure de sodium du commerce renferme beaucoup d'eau et de nombreuses impuretés; de plus, l'électrolyse du sel n'est jamais complète et ne dépasse jamais, dans les conditions les plus favorables, 60 % du sel mis en œuvre.

La dépense de sel sera de 5 à 6 kg par kg de chlore produit.

Si l'on emploie l'eau de la mer, il suffira, comme je l'ai dit précédemment, soit de l'amener à 15^{o} B^{é} par évaporation, soit d'y ajouter la quantité nécessaire de sel. Si, au contraire, on utilise l'eau mère des marais salants, il suffira de la ramener à la densité voulue par addition d'eau douce.

Pour l'électrolyse des solutions, on emploiera de préférence au charbon des électrodes en platine qui est très conducteur et inattaquable par le chlore ou la soude. De plus, le platine, étant inusable, conservera toujours sa valeur.

Étude du prix de revient du Brome obtenu par traitement direct de l'eau de mer. — L'eau des mers renfermant en moyenne 0gr 065 de Brome, pour produire 10 kg de Brome, on devra mettre en œuvre environ 200 m³ d'eau marine, la soufflerie devra débiter 16.000 m³, ce qui nécessitera une force de 30 HP pour une pression correspondant à 1m 50 d'eau.

Pour déplacer 10 kg de Brome, on emploiera 4kg 500 de chlore électrolytique dont la production absorbera 40 HP.

L'eau de mer utilisée pour l'électrolyse sera amenée à 15° Bé par adjonction de sel. On obtiendra dans ces conditions une solution d'hypochlorite renfermant 30 gr de chlore par litre.

On emploiera 150 litres d'eau de mer, dans laquelle on fera dissoudre 25 kg de sel environ, pour obtenir la densité de 15° Bé. Le prix du sel est de 3 fr les 100 kg, il est pour cet emploi dégrevé de tous droits de régie. L'acide sulfurique employé est le produit ordinaire du commerce, vendu, en temps normal, 30 fr la tonne. A raison de 250 cm³ par mètre cube d'eau de mer, pour 250 m³ on devra en utiliser 50 litres ou 80 kg.

Le prix de revient s'établit comme suit :

Force motrice	80 HP	2f 40
Chlorure de sodium	25 kg	0 75
Acide sulfurique	80 —	2 40
Soude caustique	7 —	1 50
Total		7f 05

Le Brome obtenu par cette méthode de traitement direct de l'eau de la mer, revient à 0f 75 le kg.

Il est possible d'ailleurs de récupérer le sulfate de soude des eaux résiduaires.

Prix de revient du Brome récupéré des premières eaux mères de cristallisation du sel. — Les eaux mères provenant de la cristallisation solaire du sel en Camargue, pèsent environ 28° Bé, elles renferment 0kg 800 de Brome par mètre cube. De 40 m³, on récupérera 30 kg de Brome pur. Le volume d'air nécessaire sera de 3.200 m³.

Pour libérer 30 kg de Brome, on devra employer 14 kg de chlore, absorbant 125 HP. On électrolysera les eaux mères à 28° Bé diluées à 15° Bé par adjonction d'eau douce. Le prix de revient s'établit comme suit :

Force motrice totale	138 HP	4f 14
Acide sulfurique	240 kg	7 20
Soude caustique	20 —	4 »
Total		15f 34

Dans ces conditions, le kg de Brome revient environ à 0f 52.

Prix de revient du Brome récupéré des dernières eaux mères de cristallisation du sel. — Les eaux mères à 28°, évaporées en vue de l'extraction du chlorure de potassium et de la magnésie, pèsent 35° Bé. Elles correspondent aux eaux résiduaires de la fabrication de la potasse à Stassfurt. Ces eaux mères renferment une petite quantité d'iode, que l'on élimine au préalable, en la précipitant à l'état d'iodure cuivreux insoluble par adjonction de sulfite de soude et de sulfate de cuivre acidulé par l'acide sulfurique. De 1 m³ de lessive, on retire environ 3 kg de Brome pur. Pour le traitement de 10 m³, la force totale nécessaire pour la préparation électrolytique de l'hypochlorite, la soufflerie et la pompe, sera de 130 HP. On obtiendra 34 kg de Brome dont le prix de revient se calcule comme suit :

Force motrice	130 HP	3f 90
Acide sulfurique	250 kg	7 50
Soude	20 —	4 »
Total		15f 40

Dans ces conditions, le prix de revient d'un kg de Brome atteint à peine 0f 50.

CONCLUSIONS

Depuis plus d'un demi-siècle, l'industrie du Brome était le monopole d'un syndicat germano-américain. En Allemagne, on récupère ce corps des eaux mères résiduaires de la fabrication du chlorure de potassium aux mines de Stassfurt; en Amérique, c'est par le traitement des eaux mères finales de la fabrication du sel qu'on obtient ce métalloïde.

Dans ces deux pays, les méthodes industrielles d'obtention du Brome ont été poussées à un très haut degré de perfection, cependant qu'en France aucun effort n'a été tenté dans le but d'améliorer les anciennes méthodes d'extraction, appliquées autrefois par Balard au traitement des eaux mères des Salins du Midi.

En outre de l'immense réservoir de Brome constitué par ces eaux mères, la France possède dans son sous-sol des gisements salins qui devraient retenir l'attention des chimistes, au point de vue du Brome, de la potasse et de la magnésie qu'ils renferment.

La méthode industrielle qui résulte de mes recherches s'applique précisément au traitement de ces gisements naturels, et dans des conditions telles, qu'il devient possible de libérer l'industrie française du producteur de Brome étranger.

Le Brome obtenu par cette méthode offre, sur le produit américain et allemand, l'avantage d'être exempt de chlore, l'opération délicate et coûteuse du raffinage devient donc inutile.

En outre du Brome pur, il est possible d'obtenir directement par ce procédé les bromures alcalins, par simple évaporation de la lessive bromatée, dessiccation et fusion des sels pour détruire les composés oxygénés, dissolution et, ensuite, cristallisation des bromures.

BIBLIOGRAPHIE

Ad. Wurtz. — *Dictionnaire de Chimie*, 2e supplément.
Villon. — *Dictionnaire de Chimie Industrielle.* Vol. L.
Wagner-Fischer et Gautier. — *Traité de Chimie industrielle*, t. I.
Guillet. — *L'Industrie des Métalloïdes et de leurs dérivés.*
Larbalétrier. — *Le Sel, les Salines et les Marais salants.*
Moissan. — *Chimie minérale, Métalloïdes*, t. I.
Frémy. — *Encyclopédie chimique*, t. II.
Sorel. — *La Grande Industrie chimique.*
Lunge et Naville. — *Traité théorique et pratique de la fabrication de la soude*, t. III.
Nicloux et Rabourdin. — C. R. 128644. 1899.
A. Gautier. — C. R. 128. 1070, 1899.
Denigès et Chelle. — *Nouveau réactif du Chlore et du Brome libres et combinés*, C. L. V., p. 1010-1912.
Pfeiffer. — *Handbuch der Kaliindustrie.*
Dr Ahrens. — *Handbuch der Electro-Chemie.*
A. Wünsche. — *Jahrbuch für Electro-Chemie* (Jahrgang VII).
Berglung. — *Berichte chem. Gesell.*, 182888. 1885.
Salines de New-Stassfurt, D. R. P. 105822. 1898. — *Préparation du Brome et de l'Iode par le traitement des lessives de bromure ou d'iodure de magnésium, par le chlore liquide.*
H. Kossuth. — *Récupération du Brome des eaux mères bromurées par l'Electrolyse* (D. R. P. 103644. 1897).
Anson G. Betto. — *The Engineering and Mining Journal*, 1901 p. 783.
Chemiker Zeitung, 1907. S. 845.
Wünsche et Sauerbrey. — D. R. P. 139661, 140274, 128253.
Wünsche. — D. R. P. 158715.
Kubierschky. — D. R. P. 194567.
Mehns.— D. R. P. 134975.
Höpfner. — D. R. P. 30222.
Nanhsen. — D. R. P. 53395.
Pemsel. — D. R. P. 145879.

RINCK. — D. R. P. 22156.
Deutsche Solvay-Werke Akt.-Gesell. D. R. P. 19446.
Kaliwerk Newstassfurt. D. R. P. 46320.
Francis BALZER. — *Traité de Chimie industrielle.*
TREADWELL. — *Chimie industrielle.*
SÉVERIN. — *Traité de Chimie minérale par l'électricité.*
DE LAPPARENT. — *Traité de Géologie.*
Stanislas MEUNIER. — *Histoire géologique de la mer.*
Dr JOUBIN. — *La Vie dans les océans.*
Dr L. CHELLE. — *Les Bromures des eaux marines.* (*Bulletin de l'Institut Océanographique,* 30 mars 1913.)
MITREITER. — *Die Gewinnung des Broms in der Kaliindustrie.*

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 27 janvier 1919.

Le Directeur de l'École supérieure de Pharmacie,

Dr L. BRUNTZ.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 28 janvier 1919.

Le Recteur de l'Académie,

CH. ADAM,
Membre de l'Institut.

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT, NANCY-PARIS-STRASBOURG